

Softlithographische Methoden und deren Anwendung in der Katalysatorforschung und Mikrosystemtechnik

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Heidi Thomas

aus Dresden

Marburg/Lahn 2009

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Dezember 2005 bis Mai 2009 am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg und der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Andreas Terfort.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am 05.06.2009.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Andreas Terfort

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Tag der Disputation: 19.06.2009

Dank

Prof. Dr. Andreas Terfort für das äußerst interessante Thema, die ausgezeichnete und engagierte Betreuung, sowie für die guten Ratschläge in allen Lebenslagen.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe:

Tobias Winkler, Nino Papukashvili, Simone Krakert, Björn Schüpbach, Kathrin Barbe und Andreas Terfort für ihre Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Atmosphäre.

Herrn Prof. Müller (TU Hamburg-Harburg), sowie Herrn Prof. Roskos (Goethe-Universität Frankfurt) für die Möglichkeit, den Reinraum und die Elektronenstrahlverdampfungsanlage zu nutzen.

Die praktischen Arbeiten wurden durch viele Studierende unterstützt, die ihr Forschungspraktikum in unserer Arbeitsgruppe absolviert haben. Mein Dank geht an: Martin Trebbin, Karsten Winkel, Bernhard Bugenhagen, Christoph Schwarz, Axel Braam, Lisa Roeder, Peter Schweyn, Robert Heide und Kornelius Podranski.

Dem AK Prof. Dehnen und vor allem Günther Thiele danke ich für die netten Grillabende und anregenden Gespräche.

Dank an Hauke Heller (AK Prof. Weller, Universität Hamburg) für die TEM-Aufnahmen.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Susan Meschke und meiner Mutter Rita Thomas, weil sie auch in schwierigen Zeiten immer an mich geglaubt haben.

Danke an Carmen Ocal und Markos Paradinas (CSIC Barcelona) für die Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven.

Danke an Maik Grätz, Céline Allio und Jan Döring.

Last but not least danke ich einem ganz besonderen Menschen, ohne den die vergangenen Jahre trostlos gewesen wären, der mir zugehört, meine zwischenzeitlichen Wutanfälle ertragen hat und ohne den mein Leben langweilig wäre. Danke für deine Freundschaft und alles was du mir die letzten Jahre (mit)gegeben hast!

„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

Albert Einstein

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Thomas, H.; Müller, J.; Terfort, A., *Chemical Approaches to the Deposition of Metal Electrodes onto Self-Assembled Monolayers – A Step Towards the Fabrication of SAM-Based Organic Field-Effect Transistors* in: *Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics: From Fundamentals to Functioning Devices: Structural and Electronic Properties of OFETs*, Chr. Wöll (Ed.), Wiley-VCH Verlag, 2009.

Thomas, H.; Müller, J., Busse, C.; Wöll, Chr.; Terfort, A., *Metal Contacts on Organic Monolayers*. Poster im Rahmen des Abschlusstreffens des DFG-Schwerpunktprogramms 1121: *Organische Feldeffekt-Transistoren: strukturelle und dynamische Eigenschaften*, Augsburg, Oktober 2006.

Thomas, H.; Roeder, L.; Terfort, A., *Metal Contacts on Organic Monolayers formed by Electroless Gold Deposition*, Poster im Rahmen des Materialforschungstages Mittelhessen, Marburg, Juni 2008.

Thomas, H.; Braam, A.; Terfort, A., *Combinatorial Sensorarrays for the Optimization of Oxidation Catalysts*, Poster im Rahmen der “5th International Conference on Combinatorial and High-Throughput Materials Science”, Seeon, September 2008.

Thomas, H.; Braam, A.; Terfort, A., *Combinatorial Sensorarrays for the Optimization of Oxidation Catalysts*, Vortrag auf Anfrage des Komitees der “5th International Conference on Combinatorial and High-Throughput Materials Science”, Seeon, September 2008.

Thomas, H.; Raiber, K.; Terfort, A., *Cyclovoltammetric Microsensors*, Poster im Rahmen der Tagung “Electrochemistry: Crossing boundaries”, Giessen, Oktober 2008.

Thomas, H.; Braam, A.; Terfort, A., *Combinatorial Sensorarrays for the Optimization of Oxidation Catalysts*, Vortrag im Rahmen des GK 611 Workshops, Weissenhäuser Strand, Oktober 2008.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung.....	1
1.1	Selbstanordnende Monoschichten.....	2
1.2	Micro-Contact Printing (μ CP).....	3
2	Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs.....	5
2.1	Einleitung	5
2.1.1	Organische Feldeffekttransistoren (OFETs)	5
2.1.2	Gold-Nanopartikel.....	8
2.1.3	Metallisierung.....	10
	2.1.3.1 <i>Stromlose Metallabscheidung</i>	11
	2.1.3.2 <i>Chemische Gasphasenabscheidung</i>	12
2.1.4	Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen und SAMs.....	13
	2.1.4.1 <i>Ellipsometrie</i>	13
	2.1.4.2 <i>Rasterkraftmikroskopie (AFM)</i>	14
2.2	Aufgabenstellung	17
2.3	Durchführung und Diskussion	18
2.3.1	Herstellung der Nanopartikel-Lösungen	18
2.3.2	Aufbringen der SAMs	22
2.3.3	Nano-Transfer Printing (nTP)	25
2.3.4	Stromlose Goldabscheidung (ELD)	27
2.3.5	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD).....	40
3	Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren	46
3.1	Einleitung	46
3.1.1	Cyclovoltammetrie	46
	3.1.1.1 <i>Instrumenteller Aufbau</i>	46
	3.1.1.2 <i>Abhängigkeit der Stromkurve von Redoxpotential und Konzentration</i>	47
3.1.2	Elektroden 2. Art	52
3.1.3	Galvanik	53
3.1.4	Kombinatorik	54
3.1.5	Salen- und salenartige Komplexe.....	55
3.2	Aufgabenstellung	59
3.3	Durchführung und Diskussion	60
3.3.1	Herstellung des Sensorarrays	60

3.3.2	Herstellung der Elektrolytkammer	65
3.3.3	Meßaufbau.....	65
3.3.4	Herstellung der Katalysatoren.....	66
3.3.4.1	Herstellung substituierter Salicylaldehyde	67
3.3.4.2	Herstellung von 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan	71
3.3.4.3	Isomerentrennung von cis- und trans-1,2-Diaminocyclohexan	71
3.3.4.4	Herstellung der salenartigen Liganden.....	72
3.3.5	Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen	73
3.3.6	Untersuchung der Einzelsubstanzen.....	74
3.3.7	Voruntersuchungen zu den Katalysatoren.....	77
3.3.8	Oxidation von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit Co(II)-Komplexen.....	79
3.3.9	Bildung von 3,5,3',5'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4'-diphenochinon	82
3.3.10	Untersuchungen zum internen Standard	83
3.3.11	Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen	85
3.3.12	Untersuchungen zur Bildung von 2,3,5,2',3',5'-Hexamethyl-4,4'- diphenochinon	86
3.3.13	Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen mit verän- derter Katalysatorkonzentration	88
3.3.14	Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen mit <i>in situ</i> erzeugten Katalysatoren	95
3.3.15	Oxidation von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit Co(II)-Komplexen mit verän- derter Katalysatorkonzentration	96
3.3.16	Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen, <i>ex situ</i> - Messungen.....	98
3.3.17	Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol mit anderen Metall-Komplexen, <i>ex situ</i> -Methode	101
3.3.18	Oxidation von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit Co(II)-Komplexen, <i>ex situ</i> - Methode.....	101
3.3.19	Vergleich der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di- <i>tert</i> - butylphenol.....	103
3.3.20	Umsatzbestimmung der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6- Di- <i>tert</i> -butylphenol mit ausgewählten Co(II)-Komplexen mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	104
4	Experimenteller Teil.....	109

4.1	Verwendete Geräte	109
4.1.1	AFM	109
4.1.2	TEM	109
4.1.3	REM	109
4.1.4	NMR.....	109
4.2	Lösungsmittel	109
4.3	Ellipsometrie	110
4.4	Metallierung organischer Monoschichten	110
4.4.1	Herstellung der organischen Monoschichten	110
4.4.1.1	(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPS)	110
4.4.1.2	Aromatische Thiole	110
4.4.2	Herstellung der Nanopartikel	111
4.4.2.1	Palladium-NP	111
4.4.2.2	Herstellung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (12)	111
4.4.2.3	Citrat-NP.....	111
4.4.2.4	2-(2-Mercaptoethoxy)-ethanol	112
4.4.2.5	2-(2-Mercaptoethoxy)-ethanol-NP	112
4.4.2.6	4-Mercaptobenzoessäure-NP.....	112
4.4.2.7	Tiopronin-NP	113
4.4.2.8	Glutathion-NP	113
4.4.2.9	Micro-Contact Printing von Nanopartikeln	113
4.4.3	Stromlose Goldabscheidung.....	114
4.4.3.1	Herstellung von $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	114
4.4.3.2	Abscheidung mittels HAuCl_4 -Bad	114
4.4.3.3	Abscheidung mittels $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ -Bad	114
4.4.4	CVD	115
4.5	Kombinatorische Sensorarrays.....	115
4.5.1	Substratherstellung	115
4.5.2	Photolithographie	115
4.5.3	Herstellung der PDMS-Stempel.....	116
4.5.4	Micro-Contact Printing zur Sensorherstellung.....	116
4.5.5	Plasma-Cleaning.....	116
4.5.6	Modifikation der Elektroden	117
4.5.6.1	Galvanisches Verdicken mit Gold	117

4.5.6.2	<i>Galvanisches Beschichten mit Blei</i>	117
4.5.6.3	<i>Elektrolyse zu Bleihydrogenphosphat</i>	117
4.5.7	Synthese der substituierten Salicylaldehyde	118
4.5.8	Synthese der Salen(artigen) Liganden.....	131
4.5.9	Cyclovoltammetrie	166
5	Zusammenfassung	171
5.1	Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs.....	171
5.2	Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren	172
6	Sicherheitshinweise	175
7	Literatur	180

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
BiCN	4'-(Mercaptomethyl)biphenyl-4-carbonitril
BiPy1	(4-(Pyridin-4-yl)phenyl)methanthiol
br	breites Signal
BPTA	(4'-(Mercaptomethyl)biphenyl-4-yl)methanamin Hydrochlorid
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
d	Dublett
DiPy2	4,4'-(2,2'-Disulfandiylbis(ethan-2,1-diyl)dipyridin Hydrochlorid
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMM	Dimethoxymethan
ELD	Electroless Deposition (stromlose Abscheidung)
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
GE	Gegenelektrode
GSH	Glutathion
HDT	Hexadecanthiol
m	Multiplett

MBA	Mercaptobenzoessäure
μCP	Micro-Contact Printing
MeCN	Acetonitril
MEE	2-(2-Mercaptoethoxy)ethanol
MeOH	Methanol
MPS	(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Kernresonanz)
NP	Nanopartikel
nTP	Nano-Transfer Printing
OFET	Organischer Feldeffekt-Transistor
p	Quintett
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
ppm	parts per million
q	Quartett
RE	Referenzelektrode
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Salcyclohexen	N,N'-Bis(salicyliden)-cyclohexandiamin
Salen	N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-ethyldiamin
Salbuten	N,N'-Bis(salicyliden)-1,4-butyldiamin
Salhexen	N,N'-Bis(salicyliden)-1,6-hexandiamin
Salmen	N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-(1,1,2,2-tetramethyl)-ethyldiamin
Salophen	N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-phenyldiamin
Salpren	N,N'-Bis(salicyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin
Salpropen	N,N'-Bis(salicyliden)-1,3-propandiamin
SAM	Selbstanordnende Monoschicht
t	Triplett
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TBAP	Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat
TEATFB	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat
TerCOOH	4'-(Mercaptomethyl)terphenyl-4-carbonsäure
TerNH ₂ 3	(4-(4-Amino)terphenyl)propamthiol
TerPy1	(4-(Pyridin-4-yl)biphenyl)methanthiol
TerPy2	(4-(Pyridin-4-yl)biphenyl)ethanthiol

TerPy3	(4-(Pyridin-4-yl)biphenyl)propanthiol
THF	Tetrahydrofuran
Tio	Tiopronin
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
TPDMT	Terphenyldi(methanthiol)
TPMT	Terphenylmethanthiol

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Adsorbiertes Alkanthiolat (a) mit ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Überstruktur auf einer (111)-Goldoberfläche (b).	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung des μ CP mit anschließendem nasschemischen Ätzen, sowie Entfernen des SAM.	4
Abbildung 3: Einfluss der Gate-Spannung (U_G) auf die Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$	6
Abbildung 4: Aufbaukonzept eines SAM-basierten OFETs. Der organische Halbleiter ist in grün dargestellt.	7
Abbildung 5: Schematische Darstellung des μ CP mit Nanopartikeln und anschließender Goldabscheidung.	8
Abbildung 6: <i>Lykurgischer Becher</i> im Auf- bzw. Durchlicht.	8
Abbildung 7: Reaktion bei der <i>Brust-Schiffrin</i> -Methode.	10
Abbildung 8: Prozesse bei der chemischen Gasphasenabscheidung.	13
Abbildung 9: Reflektierter Lichtstrahl und seine Zerlegung in eine parallele und eine senkrechte Komponente.	14
Abbildung 10: Mehrfachbrechung und –reflexion an einem Mehrschichtsystem.	14
Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.	15
Abbildung 12: Schematische Darstellung eines SAMs mit darauf abgeschiedenem Goldkontakt.	17
Abbildung 13: Tetraoctylammoniumbromid zur Stabilisierung von Palladium-Nanopartikeln.	18
Abbildung 14: Liganden zu Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln, sowie (in Klammern) die Abkürzungen der so stabilisierten Nanopartikel.	19
Abbildung 15: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Nanopartikel: a) Citrat, b) GSH, c) MBA, d) MEE, e) Tio f) Pd.	21

Abbildung 16: In dieser Arbeit verwendete SAM-bildende Moleküle.	22
Abbildung 17: Schematische Darstellung des nTP.	25
Abbildung 18: Lichtmikroskopische Aufnahme der versuchten Deposition von Gold mit dem Resultat der Polymerablagerung.	25
Abbildung 19: Nano-Transfer Printing von 3x3 µm Quadraten auf TPDMT: a) aufgedampftes Gold, 120 min, b) eingetrocknete Nanopartikel, 10 min.	26
Abbildung 20: STM-Aufnahme eines transferierten 3x3 µm Goldfilms auf TPDMT.	26
Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der abgeschiedenen Goldstrukturen. Gold aus H _{Au} Cl ₄ -Bad abgeschieden auf Citrat-Nanopartikel auf MPS. a) ohne, b) mit Polyvinylalkohol als Kristallisationshemmer.	28
Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahmen der ELD-Substrate mit a) TPDMT (THF, MEE-NP), b) TPDMT (THF, Pd-NP), c) BPTA (EtOH, MEE-NP), d) TerCOOH (EtOH, GSH-NP), e) TerCOOH (EtOH, Citrat- NP), f) BiPy1 (THF, Citrat-NP).	31
Abbildung 23: AFM-Aufnahmen von ELD-Substraten a) TPDMT (THF, GSH-NP), b) TPDMT (EtOH, Pd-NP), c) BiCN (EtOH, GSH-NP), d) BPTA (EtOH, MEE-NP), e) TerCOOH (EtOH, Citrat-NP), f) BiPy1 (THF, Pd-NP).	32
Abbildung 24: AFM-Aufnahmen von ELD-Substraten bestempelt mit MEE-NP a) TerPy2 (EtOH), b) TerPy3 (EtOH), c) BPTA (EtOH), d) BiPy1 (THF), e) TerNH ₂ 3 (THF), f) TerPy1 (THF).	33
Abbildung 25: AFM-Aufnahmen von ELD-Substraten bestempelt mit Citrat-NP a) BPTA (EtOH), b) BiPy1 (THF), c) TerPy2 (THF).	34
Abbildung 26: Lichtmikroskopische Aufnahme des verwendeten Transistorfeldes mit eingefärbter <i>Source</i> - (rot) und <i>Drain</i> -(gelb) Elektrode.	34
Abbildung 27: links: AFM-Aufnahme eines Kanals im Transistorfeld, rechts: Querschnitt entlang des Kanals. Hergestellt durch ELD auf MEE-NP auf TerPy1 (THF).	35
Abbildung 28: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven, links: SAM ohne Goldkontakte, rechts: SAM mit Goldkontakt.	36
Abbildung 29: Strom-Spannungs-Charakteristiken der SAMs auf Gold.	37
Abbildung 30: Fit der Kurven aus Abbildung 29 mit Polynomen 6. Grades.	37
Abbildung 31: Strom-Spannungs-Charakteristiken der Nanopartikel-SAM-Gold-Anordnungen.	39
Abbildung 32: Fit der Kurven aus Abbildung 31 mit Polynomen 6. Grades.	39
Abbildung 33: Aufbau der CVD-Kammer.	41

Abbildung 34: AFM-Aufnahme und zugehöriger Querschnitt von durch CVD abgeschiedenem Gold auf DiPy2 (EtOH, GSH-NP).....	42
Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahmen der CVD-Substrate mit a) TPMT (EtOH), b) BiCN (EtOH), c) DiPy2 (EtOH), alle mit MEE-NP gestempelt.....	43
Abbildung 36: AFM-Aufnahme von durch CVD abgeschiedenem Gold auf DiPy2 (EtOH), MEE-NP gestempelt.....	43
Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahmen der CVD-Substrate mit a) BPTA (EtOH) und b) BiPy1 (THF), beide mit Palladium-Nanopartikel gestempelt.....	44
Abbildung 38: AFM-Aufnahme und Querschnitt von durch CVD abgeschiedenen Goldschichten auf a) BPTA (EtOH) und b) BiPy1 (THF), jeweils mit Palladium-Nanopartikel bestempelt.	45
Abbildung 39: Schematischer Aufbau zur Messung von Cyclovoltammogrammen.....	47
Abbildung 40: Spannungs-Zeitverlauf der Cyclovoltammetrie.	47
Abbildung 41: Schematische Darstellung der Doppelschicht an einer Elektrode.	49
Abbildung 42: Cyclovoltammetrische Kurve für eine reversible kathodische Reduktion des Edukts mit anschließender anodischer Oxidation des Produkts.	50
Abbildung 43: Schematischer Aufbau einer Elektrode 2. Art am Beispiel einer gesättigten Silber/Silberchlorid-Elektrode.	53
Abbildung 44: Synthese von Salenen und salenartigen Liganden.	55
Abbildung 45: Schematische Darstellung der Komplexierung von Salenen und salenartigen Liganden.....	55
Abbildung 46: Beispiel eines stabilen Monomers.....	58
Abbildung 47: Oxidation von 2,6-disubstituierten Phenolen.....	58
Abbildung 48: Übersicht der verwendeten substituierten Salicylaldehyde (blau: kommerziell erworben).	59
Abbildung 49: Übersicht der verwendeten Diamine (blau: kommerziell erworben).....	59
Abbildung 50: Cobalt-Salen-katalysierte Oxidation von substituierten Phenolen zu Hydro- und Benzochinonen.	60
Abbildung 51: Schematischer Aufbau eines CV-Sensors mit zugehöriger Elektrolytkammer.	61
Abbildung 52: CV-Sensorarray aus 16 Drei-Elektroden-Anordnungen.	62
Abbildung 53: Sensorstruktur in Corel Draw gezeichnet, rechts: vergrößerter Ausschnitt eines Sensorfelds.	62
Abbildung 54: Schematische Darstellung der Stempelherstellung.....	63

Abbildung 55: Mittels AFM aufgenommene Höhenprofile der geätzten Struktur (links) sowie des zusätzlich aufgalvanisierten Goldes (rechts).	64
Abbildung 56: a) Sensorarray mit aufgesetztem PDMS-Elektrolytkammerblock, mit Aluminiumhalterung fixiert sowie Glastrichter zur Sauerstoffzufuhr, b) Meßhalterung für fixiertes Sensorarray.	66
Abbildung 57: Herstellung substituierter <i>p</i> -Salicylaldehyde via <i>Reimer-Tiemann</i> -Reaktion.	67
Abbildung 58: Reaktion von Salicylaldehyd mit Iodmonochlorid unter Bildung von <i>p</i> -Iodsalicylaldehyd.	68
Abbildung 59: Reaktion von Salicylaldehyd mit Nitroniumionen unter Bildung von <i>p</i> -Nitrosalicylaldehyd.	68
Abbildung 60: THP-Schützung und <i>ortho</i> -Lithiierung von <i>p</i> -CF ₃ -Phenol zur Herstellung von 2-Hydroxy-5-(trifluoromethyl)benzaldehyd.	69
Abbildung 61: Herstellung von Chlormethylmethylether.	70
Abbildung 62: MOM-Schützung und <i>ortho</i> -Lithiierung substituierter Hydroxybenzaldehyde.	70
Abbildung 63: <i>Duff</i> -Reaktion substituierter Hydroxybenzaldehyde.	71
Abbildung 64: Herstellung von 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan aus der entsprechenden Nitro-Verbindung.	71
Abbildung 65: Überblick der erhaltenen Liganden, der Übersicht halber ohne Substituenten.	72
Abbildung 66: Cyclovoltammogramme von 10 mM 2,6-Di- <i>tert</i> -butylbenzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln mit 0.1 M TBAHFP, gemessen gegen eine Pb/PbHPO ₄ -Referenzelektrode.	73
Abbildung 67: ¹ H-NMR des Reaktionsumsatzes nach der Cobalt(II)salen-katalysierten Oxidation von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol zu 2,6-Di- <i>tert</i> -butylbenzochinon in DMF unter Luft-Atmosphäre.	74
Abbildung 68: Deckschichtdiagramm von DMF in 0.1M TBAHFP.	75
Abbildung 69: Cyclovoltammogramme jeweils 100 mM Lösungen von tBuBQ (blau) und MeBQ (rot) in DMF, 0.1 M TBAHFP, Scanrate: 1 V/s, Pb/PbHPO ₄ -Referenzelektrode. Das zweite Peakpaar der blauen Kurve, bei 0.8 V, stammt vom Ferrocen als internem Standard.	75

Abbildung 70: Cyclovoltammogramme der Verdünnungsreihen von tBuBQ (links) und MeBQ (rechts) in DMF, 0.1 M TBAHFP, Scanrate: 1 V/s, Pb/PbHPO ₄ -Referenzelektrode.	76
Abbildung 71: Kalibrierkurven von tBuBQ (rot) und MeBQ (blau) zur Bestimmung der Produktkonzentration.	77
Abbildung 72: Cyclovoltammogramme der Reaktionsverfolgung der Oxidation von tBuPhe mit CoSalen über einen Zeitraum von 24 h in DMF, 0.1 M TBAHFP, Scanrate: 1 V/s, Pb/PbHPO ₄ -Referenzelektrode.	80
Abbildung 73: Reaktionskinetik der Oxidation von tBuPhe mit CoSalen.	80
Abbildung 74: Stäbchenförmige rote Kristalle von 3,5,3',5'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4'-diphenochinon.	82
Abbildung 75: Möglicher Mechanismus der Bildung von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylbenzochinon und 3,5,3',5'-Tetra- <i>tert</i> -butyl-4,4'-diphenochinon durch Oxidation von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol.	83
Abbildung 76: Cyclovoltammogramme der Oxidation von MePhe mit Co-H- <i>trans</i> -Salcyclohexen über einen Zeitraum von 1440 min (= 24 h) in DMF, 0.1 M TBAHFP.	85
Abbildung 77: Cyclovoltammogramme der Oxidation von MePhe mit Co-H-Salophen nach 24 h bei verschiedenen Messfrequenzen in DMF, 0.1 M TBAHFP.	87
Abbildung 78: Einfluss der Meßfrequenz auf die Reaktionskinetik der Oxidation von MePhe mit CoSalophen (10:1). Angegeben ist jeweils die Zeit in Minuten, nach denen die Messungen erfolgten.	88
Abbildung 79: Vergleich zweier Chlorsubstituierter Liganden hinsichtlich des Auftretens eines weiteren Nebenprodukts. Gezeigt sind die Cyclovoltammogramme jeweils des fünften Durchlaufs nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden.	89
Abbildung 80: Direkter Vergleich der erreichten Umsätze der Oxidation von MePhe bei einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 10:1 (blau) und 50:1 (rot).	91
Abbildung 81: Korrelation der Umsätze der beiden Wiederholungsmessungen (24 h CV) der Oxidation von MePhe. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.	94
Abbildung 82: Reaktionskinetik der Oxidation von MePhe mit CoSalen bei 10 °C.	95
Abbildung 83: Reaktionskinetiken der Oxidation von MePhe mit <i>in situ</i> erzeugtem CoSalophen mit unterschiedlichen Messfrequenzen.	96
Abbildung 84: Direkter Vergleich der erreichten Umsätze bei der Oxidation von tBuPhe mit Edukt/Katalysator-Verhältnissen von 10:1 (blau) und 50:1 (rot).	97

Abbildung 85: Korrelation der Umsätze der beiden Wiederholungsmessungen (<i>ex situ</i> -Methode) der Oxidation von MePhe. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.....	99
Abbildung 86: Korrelation der Mittelwerte der Umsätze der 24h-CV-Messung und der <i>ex situ</i> -Methode. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.	101
Abbildung 87: Korrelation der Mittelwerte der Umsätze der Oxidation von MePhe und tBuPhe erhalten mit der <i>ex situ</i> -Methode. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.....	103
Abbildung 88: Erhaltene Umsätze der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (blau) und 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol (rot) mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei RT.	106
Abbildung 89: Erhaltene Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (blau) und 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol (rot) mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50 °C.....	107
Abbildung 90: Erhaltene Umsätze (in %) an Nebenprodukt der Oxidation von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50 °C.....	108
Abbildung 91: Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukt der Oxidation von 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50 °C.....	108
Abbildung 92: Konstruktionszeichnung des Rahmens zur Fixierung der PDMS-Elektrolytkammern.....	167
Abbildung 93: Konstruktionszeichnung der Sensorhalterung, Teil 1: Aludeckplatte, Teil 2: Kunststoffisolierung, Teil 3: Kunststoffseparierung der Kontakte, Teil 4: Aluminium-Bodenplatte, Teil 5: aufgesägte Steckerleiste und Teil 6: Aluminiumschutzumhüllung.....	169
Abbildung 94: Konstruktionszeichnung der 96- <i>well-plates</i> aus Teflon.....	170

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wasserlösliche Gold-Nanopartikel: Synthese, Stabilität und Farbe.	20
Tabelle 2: Aus den TEM-Aufnahmen erhaltene NP-Durchmesser (in nm) im Vergleich zu Literaturwerten.	20
Tabelle 3: Abkürzungen der verwendeten SAM-Moleküle.	23
Tabelle 4: Erhaltene und berechnete Schichtdicken der abgeschiedenen SAM-Moleküle nach 24 h.	24
Tabelle 5: Ergebnisse mit bereits veröffentlichten ELD-Bädern.	28
Tabelle 6: Ergebnisse der ELD-Experimente unter Verwendung des bewährten Bades auf ausgewählten SAMs (das Abscheidungslösungsmittel der SAMs ist in Klammern angegeben, x = keine Abscheidung).	30
Tabelle 7: Aus der 1. Ableitung erhaltene Ursprünge der Strom-Spannungs-Kurven der reinen SAMs auf Gold.	36
Tabelle 8: Aus der 1. Ableitung erhaltene Ursprünge der Strom-Spannungs-Kurven der Nanopartikel-SAM-Gold-Anordnungen.	40
Tabelle 9: Ergebnisse der CVD-Experimente an ausgewählten SAMs unter Verwendung von $((\text{CH}_3)_3\text{P})\text{AuCH}_3$ (das Abscheidungslösungsmittel der SAMs ist in Klammern angegeben, x = keine Abscheidung).	42
Tabelle 10: Zusammensetzung der gebräuchlichsten galvanischen Bäder.	54
Tabelle 11: Metall-Salen-Komplex-katalysierte Reaktionen im Überblick (nach 186).	57
Tabelle 12: Löslichkeiten von Cobalt(II)-Salzen in DMF und Farbe der Lösung.	77
Tabelle 13: Löslichkeiten der zur Verfügung stehenden Metallsalze in DMF und deren Farbreaktion bei Zugabe von Salen.	78
Tabelle 14: Umsätze der Oxidation von tBuPhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 10:1. (---: nicht vermessen).	81
Tabelle 15: Getestete potentielle Standards sowie deren Redoxpotentiale.	84
Tabelle 16: Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 10:1. (---: nicht vermessen)	86
Tabelle 17: Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 50:1. (---: nicht vermessen, (X): Umsatzberechnung anhand eines zweiten möglichen Reduktionspeaks).	90

Tabelle 18: Nummerierung der verwendeten Komplexligenanden, wie sie auch in Kapitel 4 zu finden ist. Liganden, welche mit „P“ bezeichnet sind, wurden in der Gruppe von Prof. Prosenc (Uni Hamburg) hergestellt.	91
Tabelle 19: Gemittelte Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 50:1. (---: nicht vermessen).....	93
Tabelle 20: Umsätze der Oxidation von tBuPhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 50:1. (---: nicht vermessen)	98
Tabelle 21: Gemittelte Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 50:1. (---: nicht vermessen)	100
Tabelle 22: Gemittelte Umsätze der Oxidation von tBuPhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 50:1. (---: nicht vermessen)	102
Tabelle 23: Erhaltene Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit verschiedenen Liganden verglichen mit ¹ H-NMR-Ergebnissen. NMR2: Im Kolben durchgeführte Reaktion.	104
Tabelle 24: NMR-spektroskopisch bestimmte Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei RT.....	105
Tabelle 25: Erhaltene Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50°C.	106
Tabelle 26: Ausbeuten, Umsätze und Schmelzpunkte der hergestellten Liganden.	131

1 Allgemeine Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten hat die schnelle Entwicklung der Mikroelektronik in Technik und Wissenschaft dafür Sorge getragen, Prozesse noch effizienter zu gestalten. Dies wurde vor allem durch die Miniaturisierung und Integration elektronischer Bauteile erreicht, wodurch Energie und Ressourcen, sowohl bei der Herstellung als auch der Entsorgung, gespart werden können. Die parallele Fertigung der Bauteile ist ein weiterer kostensparender Vorteil. Die Mikrosystemtechnik¹⁻⁴ bildet dabei die Grundlage für die Entwicklung dieser miniaturisierten Komponenten. Durch das Zusammenführen bereits bestehender miniaturisierter mechanischer, elektrischer oder optischer Bauteile werden Mikrosysteme erhalten. Dazu werden z.B. Mikroreaktoren, mikroelektronische Elemente oder Mikrosensoren gezählt, da diese u.a. durch in der Mikrosystemtechnik übliche Mikrofabrikationstechniken,⁴ wie Beschichtungstechnologien zur Erzeugung dünner Schichten und photolithographische Strukturierung, erhalten werden können. So gibt es heutzutage miniaturisierte Gasanalysatoren⁵ für den medizinischen und umweltrelevanten Einsatz, Elektrophoresechips,⁶ optische Sensoren⁷ und Anwendungen in der Mikrofluidik.⁸ Aber auch in technischen Bereichen wie bei Bubble-Jet Druckköpfen oder der Lambda-Sonde sind miniaturisierte Systeme zu finden. Durch die Einsparung im Platzbedarf wird es zudem möglich, bisher nur stationär einsetzbare Systeme in Verbindung mit Solarzellen oder Batterien mobil zu verwenden. Limitiert wird die Mikrosystemtechnik unter anderem durch die Wellenlänge des Lichtes, da bei photolithographischen Verfahren Beugungseffekte auftreten. Zudem können Bauteile mit herkömmlichen metallischen oder halbleitenden Materialien nicht beliebig miniaturisiert werden, da sich deren Eigenschaften im Mikro- und Nanometerbereich ändern können. Bei Verfahren zur Herstellung solcher Systeme bzw. deren Baugruppen, welche diese Probleme umgehen können, werden organische Moleküle, die als kleinste funktionsfähigste Bausteine betrachtet werden können, verwendet. Diese können in Feldeffekttransistoren⁹ Verwendung finden, oder eingesetzt werden, wenn bestimmte (mikrostrukturierte) Oberflächeneigenschaften erwünscht sind. Ein Verfahren, das solche organischen Moleküle nutzt, ist das Micro-Contact Printing (μ CP),¹⁰⁻¹² welches Strukturen herstellen kann, die mit Photolithographie-Masken nicht erhalten werden können. Dabei kommt das Prinzip sich spontan selbstanordnender Monoschichten zum Einsatz.

1.1 Selbstanordnende Monoschichten

Der Begriff der Selbstanordnung^{13,14} (*self assembly*) bezeichnet die spontane Organisation von Objekten oder Molekülen zu definierten, stabilen Strukturen, welche sich in einem thermodynamisch stabilen Zustand befinden. Sich selbst organisierende Moleküle sind bereits in der Natur in vielen Bereichen zu finden. Beispiele dafür sind die Lipiddoppelschicht der Zellmembranen oder die DNA-Doppelhelix, aber auch die Einlagerung von Membran-Proteinen in Zellwände. Hierbei handelt es sich um spontan entstehende Anordnungen von Molekülen zu Aggregaten ohne die Ausbildung kovalenter Bindungen.¹⁵ Selbstanordnende Monoschichten (SAMs) entstehen durch das Zusammenspiel zweier verschiedener Effekte. Das Molekül wird zunächst auf einer festen Oberfläche chemisorbiert.^{16,17} Es kommt so zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen der Ankergruppe des Moleküls und der Oberfläche. Der zweite Effekt sind *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den Resten der Moleküle, den so genannten Spacern, untereinander. Diese Wechselwirkungen führen zu einer dichten Packung des Adsorbats an der Oberfläche. Bisher am besten untersucht wurden adsorbierte Alkanthiole ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$) auf Au(111)-Substraten. Thiole weisen eine hohe Affinität zu Goldoberflächen auf. Beim Kontakt kommt es zur Spaltung der S-H-Bindung und der Ausbildung einer S-Au-Bindung. Durch diese starke Wechselwirkung bilden aliphatische Thiole auf Goldoberflächen sehr dicht gepackte Monoschichten. Beim Kontakt läuft folgende Reaktion ab:



Um eine Goldoberfläche mit einem SAM zu beschichten, wird das Substrat in eine verdünnte ethanolische Lösung des Thiols eingetaucht. Innerhalb kurzer Zeit bildet sich auf diesem Wege ein annähernd defektfreier SAM. Hierbei wird stets die komplette freiliegende Oberfläche (vgl. Abbildung 1a) mit dem SAM bedeckt. In welcher Struktur sich die Schwefelatome auf der (111)-Goldoberfläche anordnen, konnte durch Beugungs-Experimente ermittelt werden.¹⁸ Es ergab sich, wie in Abbildung 1 dargestellt, eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R}30^\circ$ -Überstruktur.¹⁹⁻²³ Die roten und blauen Pfeile in Abbildung 1 zeigen die jeweilige Orientierung der endständigen Alkylgruppe des aliphatischen Thiols. Die Einheitszelle der adsorbierten Moleküle ist gegen die Einheitszelle der Goldoberfläche um 30° gedreht und um den Faktor $\sqrt{3}$ gestreckt. Die Alkylketten des Adsorbats sind ca. 30° zur Oberflächennormalen geneigt und stehen in einer all-*trans*-Form.^{24,25} Diese ergibt sich, da hierbei maximale *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen auftreten. Eine Anwendung für SAMs ist das Micro-Contact

Printing, bei welchem meist strukturierte SAMs aus aliphatischen Alkanthiolen auf Goldoberflächen gebildet werden.

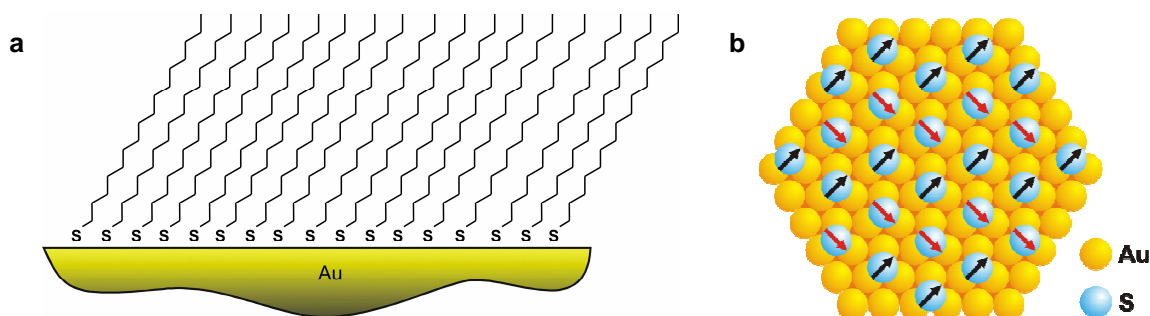


Abbildung 1: Adsorbiertes Alkanthiolat (a) mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Überstruktur auf einer (111)-Goldoberfläche (b).

1.2 Micro-Contact Printing (μ CP)

Das Micro-Contact Printing gehört zu einer neuen Klasse von Strukturierungsmethoden, die unter dem Namen Softlithographie^{11,12,26,27} zusammengefasst werden. Beim μ CP wird ein Elastomerstempel (welcher meist aus PDMS, Poly(dimethylsiloxan), besteht) eingesetzt, um beispielsweise SAMs strukturiert auf ein Substrat zu übertragen. Auf diese Weise lassen sich mit einfachen Mitteln hochaufgelöste Muster und Strukturen mit einer Auflösung von bis zu 30 nm^{11,12} herstellen - auch in Systemen, die der Photolithographie nicht oder nur eingeschränkt zugänglich sind, wie zum Beispiel nicht-planare Oberflächen.²⁸

Das benötigte Goldsubstrat wird erhalten, indem eine Glasoberfläche zunächst mit einem Haftvermittler (Chrom oder Titan) und anschließend mit Gold im Elektronenstrahlverdampfer beschichtet wird. Die für die Herstellung der Stempel benötigte Gussform wird in der Regel durch Photolithographie erhalten. Es können aber auch kommerzielle Vorlagen, wie sie zum Beispiel als AFM-Testgratings erhältlich sind, verwendet werden. Der PDMS-Stempel wird mit dem Thiol benetzt, was üblicherweise durch Einlegen in eine ethanolische Lösung geschieht. Die Struktur kann dann auf das Goldsubstrat durch Kontakt übertragen werden. Das Alkanthiol (meist Hexadecan- oder Dodecanthiol) reagiert dabei mit dem Gold unter Bildung einer stabilen Schwefel-Gold-Bindung, und es bildet sich ein SAM. Dieser fungiert als Schutzschicht für ein nachfolgendes nasschemisches Ätzen des Goldes, bei dem die nicht strukturierten Bereiche in einem alkalischen Ätzbad herausgelöst werden.²⁹⁻³¹ Der SAM kann

dann, falls nötig, im Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma entfernt werden.³² Abbildung 2 zeigt schematisch den Ablauf des Prozesses.

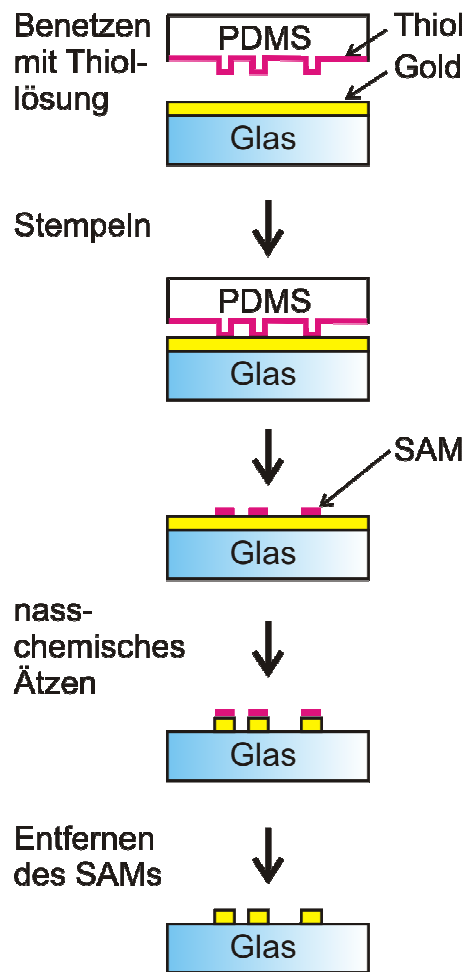


Abbildung 2: Schematische Darstellung des μ CP mit anschließendem nasschemischen Ätzen, sowie Entfernen des SAM.

Werden anstelle des Hexadecanthiols Adsorbate wie Proteine,³³ Bakterien³⁴ oder Nanopartikel³⁵ auf Gold oder andere Substrate gestempelt, eröffnet sich eine Vielzahl neuer Strukturierungs- und Anwendungsmöglichkeiten.

2 Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs

2.1 Einleitung

2.1.1 Organische Feldeffekttransistoren (OFETs)

Der Feldeffekt, welchem der Transistor seinen Namen verdankt, wurde bereits 1928 von *von Lilienfeld* entdeckt und seine Anwendung 1935 patentiert.³⁶ Eine halbleitende Schicht befindet sich zwischen zwei Elektroden, der *Source*- und der *Drain*-Elektrode. Die *Gate*-Elektrode wird durch eine Isolatorschicht von diesen beiden Elektroden abgetrennt. Parallel zur Oberfläche, in der halbleitenden Schicht, liegt ein Kanal (Oberflächenbereich, welcher dem *Gate* gegenüberliegt), dessen Leitfähigkeit von der *Gate*-Spannung abhängt.

Für die Leitfähigkeit σ in einem Halbleiter gilt:

$$\sigma = q \cdot (\mu_n n + \mu_p p)$$

q : Querschnittsfläche

μ_n : Elektronen-Beweglichkeit

μ_p : Löcher-Beweglichkeit

für die Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ gilt:

$$\Delta\sigma = q \cdot (\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p)$$

Abbildung 3 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen *Gate*-Spannung (U_G) und Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$ und verdeutlicht somit die Funktionsweise eines Feldeffekttransistors. Wird eine negative Spannung an der *Gate*-Elektrode angelegt, sammeln sich dort Elektronen (1). Im Halbleiter kommt es dadurch zur Häufung von Löchern und hoher Leitfähigkeit. Es liegt p-Leitung vor. Liegt keine Spannung an (2), ist die Leitfähigkeit gering, da keine zusätzlichen Ladungsträger vorhanden sind. Die p-Leitung ist nur noch schwach ausgeprägt. Wird die *Gate*-Spannung positiv (3), sammeln sich am Kanal die Elektronen, welche die vorhandenen Löcher füllen, was zu einem weiteren Absinken der Leitfähigkeit führt. Jedoch herrscht weiterhin p-Leitung. Wird die Spannung weiter erhöht (4), kommt ein Punkt, an dem die Änderung der Leitfähigkeit gleich der im spannungslosen Fall (2) ist. Mit

weiterer Erhöhung der Spannung kommt es zur Inversion (5), bei der die Anzahl der Elektronen diejenige der Löcher übertrifft. Eine noch stärkere Erhöhung der Spannung führt wieder zu einer Anreicherung, allerdings mit umgekehrten Ladungsverhältnissen, so dass nun n-Leitung vorliegt.

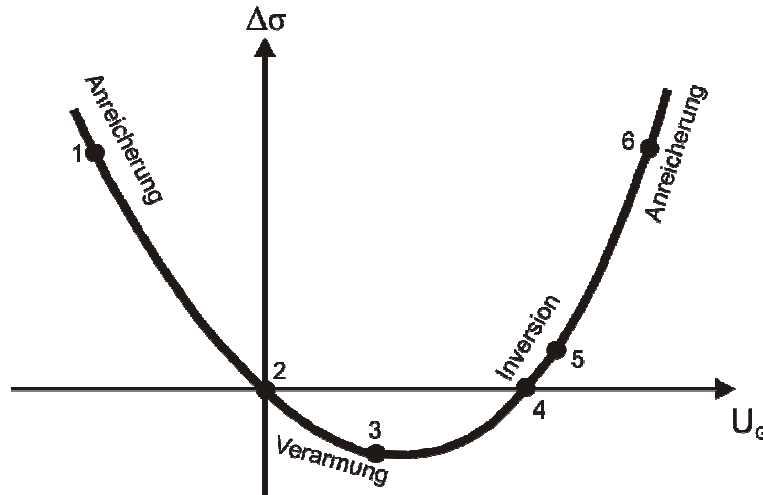


Abbildung 3: Einfluss der Gate-Spannung (U_G) auf die Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma$.³⁷

Für die Anwendung ist bedeutsam, dass an der *Gate*-Elektrode nur eine Steuerspannung anliegt, ohne dass auch ein Steuerstrom fließt, und damit auch keine elektrische Steuerleistung erforderlich ist.³⁸⁻⁴⁰ Ein FET wird weitestgehend leistungs- bzw. verlustlos geschaltet und nimmt in der Halbleitertechnik eine große Bedeutung ein. Anwendung findet er als Logikelement bei der Verarbeitung von Daten sowie als Datenspeicher. Bei organischen Feldeffekttransistoren ist die Besonderheit, dass in diesen organische Moleküle als Halbleiter eingesetzt werden.

Vorteile von OFETs sind, dass sich viele organische Materialien aus Lösungen⁴¹ verarbeiten lassen und eine Strukturierung durch Drucktechniken ermöglichen, ohne teure lithographische Verfahren anzuwenden. Da kontinuierliche Herstellungsverfahren zum Einsatz kommen können, ist eine preiswerte Massenfertigung der OFETs möglich. Ein weiterer Vorteil ist, dass organische Materialien weniger spröde sind als anorganische, was zu einer erhöhten mechanischen Flexibilität führt. In den Fokus rücken bisher nicht realisierte Anwendungen, die nur geringe Speicherdichten oder kurzzeitigen Einsatz erfordern, da organische Halbleiter nur eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit aufweisen.

Da die Kanalhöhen in (O)FETs normalerweise in der Größenordnung weniger Nanometer und somit in molekularer Dimension liegen, sollte der ultimative halbleitende Film aus einer monomolekularen Schicht bestehen. Als Alternative zur Silicium-basierten Mikroelektronik werden also halbleitende Moleküle gesucht. Der Einbau solcher halbleitender Einheiten in SAM-bildende Moleküle macht die Selbstorganisation für den Aufbau eines OFETs nutzbar. In Abbildung 4 ist der schematische Aufbau eines OFETs gezeigt, bei dem der Halbleiter aus einem SAM besteht.

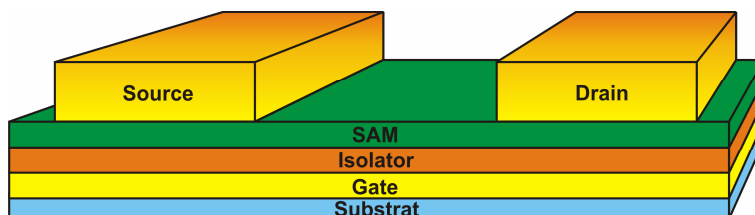


Abbildung 4: Aufbaukonzept eines SAM-basierten OFETs. Der organische Halbleiter ist in grün dargestellt.

Transistoren aus SAMs sind eine praktische Alternative zu Bulk-OFETs und den visionären Einzelmolekültransistoren, da sie die Menge an halbleitendem Material verringern, aber dabei auch die etablierten Methoden der Mikrofabrikation zulassen. Beim Bau von OFETs kommt das Problem der effizienten elektrischen Kontaktierung auf. Dieses Problem ist von erheblichem Interesse, da die Metallisierung organischer Materialien mittels elektrochemischer Abscheidung,⁴²⁻⁴⁴ Elektronenstrahlabscheidung^{45,46} oder Nano-Transfer Printing⁴⁷ dazu führen kann, dass die Metallatome die organische Schicht beispielsweise durch mechanische Belastung oder die hohe kinetische Energie durchdringen können und so zur Zerstörung der gewünschten elektronischen Eigenschaften führen. Ein geschlossener Metallfilm ist für die korrekte Funktionsweise eines OFETs unerlässlich.

Ein möglicher Ansatz, diese Probleme zu umgehen, könnte sein, durch Micro-Contact Printing Nanopartikel als Kristallisationskeime strukturiert auf die SAMs aufzubringen. Anschließend kann durch chemische Gasphasen- oder stromlose Abscheidung Gold selektiv und als geschlossener Film auf den Nanopartikeln abgeschieden werden (Abbildung 5). μ CP von Nanopartikeln ist ähnlich dem mit Alkanthiolen^{9,29,48} und wurde bereits von Whitesides beschrieben.³⁵ Dieser modifizierte ein Glassubstrat mit einer Siloxanschicht als Haftvermittler und stempelte darauf Palladium-Nanopartikel. Auf diesen wurde anschließend selektiv stromlos Kupfer abgeschieden, wobei die Nanopartikel als Katalysator dienten.

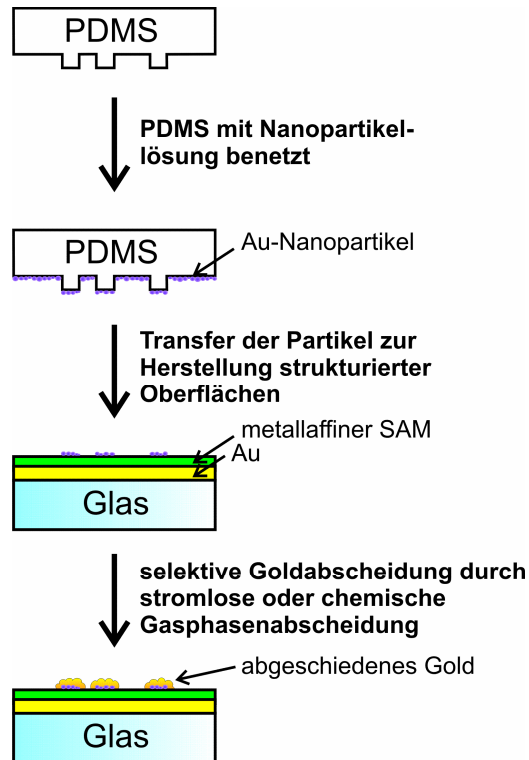


Abbildung 5: Schematische Darstellung des μ CP mit Nanopartikeln und anschließender Goldabscheidung.

2.1.2 Gold-Nanopartikel

Die stabilste Sorte Metall-Nanopartikel ist kolloidales Gold, welches seit dem fünften bis vierten Jahrhundert vor Christus in Ägypten und China bekannt ist.⁴⁹ Die hauptsächliche Anwendung war das Färben von Glas und Keramik, deren wohl bekanntestes Beispiel der auf das vierte Jahrhundert nach Christus datierte *Lykurgische Becher* ist (Abbildung 6).⁵⁰



Abbildung 6: *Lykurgischer Becher* im Auf- bzw. Durchlicht.⁵⁰

Die Goldpartikel im Glas (Durchmesser zwischen 5 und 60 nm)⁵⁰ bewirken, dass er im Auflicht milchig-grün und im Durchlicht rubinrot erscheint (daher der Name *Goldrubinglas*). Historisch bedeutend war der im 17. Jahrhundert populäre *Cassius'sche Goldpurpur*, der durch Heterokoagulation von Goldpartikeln mit Zinnoxid dargestellt wird.⁴⁹

Durch die Größe der Gold-Nanopartikel, die mit 5-20 nm im Bereich der *De Broglie*-Wellenlängen der Valenzelektronen liegt, können sich diese im Metall nicht mehr frei bewegen.⁴⁹ Sie verhalten sich stattdessen quantenmechanisch wie „Teilchen im Kasten“. Das bewirkt, dass sie in charakteristischen Frequenzen oszillieren, was die breite Absorptionsbande (*Surface Plasmon Band*) im UV/Vis-Spektrum bei ca. 530 nm und die intensive Rotfärbung wässriger Lösungen von Gold-Nanopartikeln hervorruft.⁴⁹ Einhergehend mit dem Auftreten der Plasmonresonanz reduziert sich durch die Lokalisation der Valenzelektronen die elektrische Leitfähigkeit von Gold-Nanopartikeln drastisch.⁵¹ Bei einem Durchmesser von ca. 4 nm ist die elektrische Leitfähigkeit in einem Goldkolloidpartikel um sieben Größenordnungen im Vergleich zur Festkörperleitfähigkeit verringert. Die besonderen elektronischen Eigenschaften von kolloidalem Gold bringen auch ein verändertes chemisches Verhalten mit sich. Seit 1989 ist bekannt, dass Gold-Nanopartikel hochaktive Katalysatoren für diverse Reaktionen sind.⁴⁹ Insbesondere, wenn sie auf Metalloxidsubstraten aufgebracht sind, katalysieren sie Reaktionen wie z.B. die Oxidation von H₂ und CO, die NO-Reduktion und CO₂-Hydrogenierung. Gold-Nanopartikel werden üblicherweise durch Reduktion von Au(III)-Derivaten hergestellt.

Citrat-Reduktion

Die populärste Art der Gold-Nanopartikel-Herstellung ist die Citrat-Reduktion von HAuCl₄ in Wasser. Wird das Verhältnis zwischen Reduktionsmittel und stabilisierendem Molekül geändert, können Gold-Nanopartikel mit einer Größe zwischen 16 nm und ca. 150 nm hergestellt werden. Diese Methode wird häufig genutzt, wenn um den Goldkern eine leichter ablösbare Ligandenhülle, verglichen mit Thiolatliganden, benötigt wird.

Brust-Schiffrin-Methode

Die *Brust-Schiffrin*-Methode^{52,53} ist eine einfache Synthesemethode für thermisch stabile und luftunempfindliche Gold-Nanopartikel von kontrollierbarer Größe. Die so hergestellten Gold-Nanopartikel können mehrfach nacheinander in organischen Lösungsmitteln isoliert und gelöst werden ohne irreversible Agglomeration oder Zersetzung. Diese Synthese basiert auf

dem *Faraday*'schen Zwei-Phasen-System. *Faraday* reduzierte eine wässrige Tetrachloraurat-Lösung in einer Zweiphasenreaktion mit Phosphor in CS_2 . Die Teilchendurchmesser wurden später in Untersuchungen mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) auf 3-30 nm bestimmt.⁵²

Bei der *Brust-Schiffrin*-Methode wird $[\text{AuCl}_4]^-$ aus einer wässrigen Lösung mit Tetraoctylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator in die organische Phase überführt und in Anwesenheit von Dodecanthiol mit Natriumborhydrid reduziert. Mit dieser Methode lässt sich durch Variation des Gold/Thiol-Verhältnisses die Größe der Partikel bestimmen; des Weiteren ist durch die Wahl der Thiolatliganden ein breites Spektrum funktionalisierter Gold-Nanopartikel zugänglich. Ein Jahr später veröffentlichten dieselben Autoren eine Abwandlung ihrer Methode, nach der in einer Einphasenreaktion in alkoholischer Lösung stabile wasserlösliche Gold-Nanopartikel erhalten werden können.⁵³ Wie in der ursprünglichen Veröffentlichung⁵² wird in Anwesenheit geeigneter Liganden (z.B. Thiole mit Polyethylenoxidketten oder Carboxylatfunktionen) Tetrachloraurat mit Natriumborhydrid reduziert.

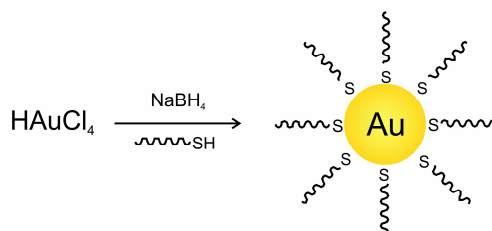


Abbildung 7: Reaktion bei der *Brust-Schiffrin*-Methode.

2.1.3 Metallisierung

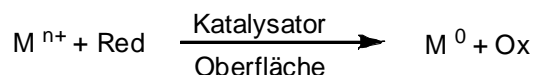
Metallisierung bezeichnet die Abscheidung von Metallen auf Substraten.⁵⁴ In der Mikrosystemtechnik werden verschiedene Arten der Metallabscheidung verwendet. So kommt unter anderem die physikalische Gasphasenabscheidung (*Physical Vapor Deposition*, PVD) zum Einsatz. Dabei wird im (Hoch)Vakuum gearbeitet, und die Schicht bildet sich durch Kondensation des Metaldampfes auf dem kälteren Substrat. Die Verdampfung des Metalls kann durch Elektronenstrahl, Laser, Kathodenzerstäubung (Sputtern), Lichtbögen oder andere Methoden herbeigeführt werden. Zunehmend populärer wurden in den vergangenen Jahren die stromlose Abscheidung sowie die chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) von Metallen.

2.1.3.1 Stromlose Metallabscheidung

Bereits im Altertum begannen die Menschen Kupferschalen zu vergolden.⁵⁵ Mit der Erfindung der Elektrizität gewann Gold stark an Bedeutung aufgrund seiner chemischen Inertheit und seiner Leitfähigkeit.

Um Metalle ohne großen Aufwand und teure Technik auf elektrisch isolierten Stellen abzuscheiden, ist eine stromlose Abscheidung^{56,57} notwendig. Das Substrat selbst muss dabei entweder ein Metall sein, oder vorher in eine Katalysatorlösung (z. B. Sn^{2+} -Lösung) eingetaucht werden.

Im Allgemeinen basiert die stromlose Abscheidung (*Electroless Deposition*, ELD) von Metallen auf der Abscheidung und Reduktion von gelösten Metallionen auf eine Oberfläche, ohne dass ein äußerer Strom angelegt wird. Dabei wird die Oberfläche, auf der Metall abgeschieden werden soll, in eine Elektrolytlösung getaucht, die komplexierte Metallionen (M^{n+}) und ein Reduktionsmittel (Red) enthält. Das Reduktionsmittel reagiert durch Abgabe von Elektronen zu der oxidierten Form (Ox). Die stattfindende Reaktion kann so beschrieben werden:⁵⁸



Da diese Vorgehensweise komplett auf Lösung basiert, ist sie einfach, sehr kosteneffektiv und kann in jedem Labor durchgeführt werden. Durch diese Art der Metallabscheidung können kleine Flächen einheitlich beschichtet werden. Sie findet Anwendung für Abscheidungen von Metallen wie Kupfer,^{35,59,60} Silber,⁶¹⁻⁶³ Gold,⁶⁴⁻⁶⁶ Nickel⁶⁷ und Cobalt^{68,69} für die Produktion von mikro- und nanoskaligen Metallstrukturen.^{35,70}

Für die stromlose Abscheidung von Gold gibt es eine Vielzahl an Bädern. Als Reduktionsmittel werden unter anderem Ascorbinsäure,⁷¹⁻⁷³ Hypophosphit,⁷⁴ Hydrazin,⁷⁵⁻⁷⁷ Borane,^{76,78,79} Thioharnstoff,^{80,81} Formaldehyd^{80,82-90} oder Hydroxylamin⁹¹⁻⁹⁴ eingesetzt. Typische Goldverbindungen sind zum Beispiel $\text{KAu}(\text{CN})_2$,^{76-80,95,96} $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ ^{73,75,80,82-90,94,97-100} oder $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.^{72,91,92,94} Die stromlose Beschichtung mit Gold ist jedoch nicht nur von dem eingesetzten Reduktionsmittel und dem zu reduzierenden Komplex abhängig. Eine wichtige Rolle spielen auch der pH-Wert, die Temperatur und die Konzentration des Bades.⁵⁸

Ein alkalisches Bad für die stromlose Goldabscheidung ist für die vorliegende Arbeit nicht geeignet, da die SAMs nicht basenstabil sind. Die Bindungsenergie der Schwefel-Gold-Bindung ist etwa 188 kJ/mol,¹⁰¹ wohingegen die im Alkalischen bevorzugte Schwefel-Schwefel-Bindung eine Bindungsenergie von etwa 600 kJ/mol¹⁰² hat und damit die stärkere ist und zur Bildung von Disulfiden führt. Also müssen die verwendeten Bäder neutral oder sauer sein.

2.1.3.2 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung¹⁰³ ist eine wichtige Methode, um dünne Schichten eines Materials auf Oberflächen zu erzeugen. Dabei findet eine chemische Reaktion des gasförmigen anorganischen oder organometallischen Precursors an der Oberfläche statt. Die verwendeten Precursoren müssen dementsprechend flüchtig sein. Der Dampfdruck der verwendeten Verbindung kann durch verschiedene Liganden modifiziert werden, so dass nur moderate Temperaturen benötigt werden.¹⁰³ CVD mit sehr hohen Temperaturen kann nur angewendet werden, wenn keine thermisch sensitiven Substrate wie beispielsweise organische Polymere oder niedrig schmelzende Materialien beschichtet werden sollen. Als Precursor können die Verbindungen der Metalle der Gruppen neun, zehn und elf mit geeigneten Liganden wie zum Beispiel $\text{Co}(\text{acac})_2$ oder $\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{Cp}$ zur Verwendung kommen. Für Silicium kann SiH_4 als Precursor verwendet werden.

Bei der CVD wird der Precursor an dem zu beschichtenden Substrat adsorbiert und desorbiert. Nach der Adsorption kann der Precursor auch „zerfallen“, so dass der Kern des Precursors auf dem Substrat abgeschieden wird (Abbildung 8).

Die CVD ist diffusionskontrolliert, und das Filmwachstum ist meistens gleichmäßig und nicht richtungsabhängig. Allerdings gibt es einige CVD-Prozesse die Substrat-selektiv sind. Die CVD ist nicht auf Metalle und sublimierbare Moleküle beschränkt. Durch Zerfall des Precursors können auch Schichten aus nicht verdampfenden Substanzen erhalten werden. So können zum Beispiel Galliumnitrid und Hafniumoxid technisch durch CVD gebildet werden.

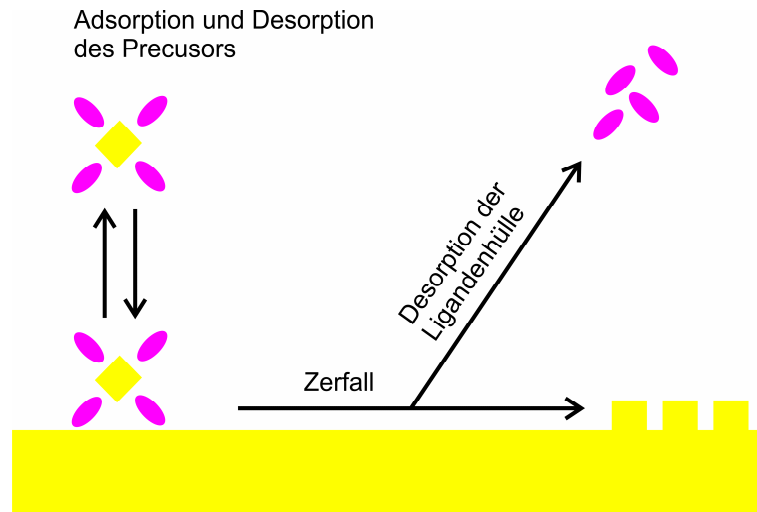
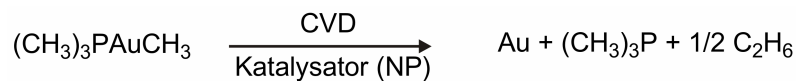


Abbildung 8: Prozesse bei der chemischen Gasphasenabscheidung.

Bei der CVD in diesem Projekt wurde als Precursor Trimethylphosphinogoldmethyl ($((\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3)$) verwendet. Bei der Zersetzung dieses Metallprecursors wird Gold auf den gestempelten Substraten abgeschieden. Die Abscheidung sollte selektiv sein, da die Nanopartikel als Katalysatoren dienen. Es findet folgende Reaktion statt:



2.1.4 Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen und SAMs

Um Oberflächen sowie die Homogenität und Selektivität der jeweiligen Goldabscheidungen beurteilen zu können, werden in dieser Arbeit drei Charakterisierungsmethoden verwendet: Ellipsometrie, Rasterkraft- und Lichtmikroskopie.

2.1.4.1 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie¹⁰⁴ ist eine Methode, um dünne Schichten zerstörungsfrei zu charakterisieren. Wenn Licht auf die Grenzfläche zweier Medien, welche unterschiedliche optische Eigenschaften besitzen, trifft, wird es gebrochen oder reflektiert. Wird eine Lichtwelle an einer Oberfläche reflektiert, ändern sich Amplitude und Phase.

Eine einfallende Lichtwelle kann in eine parallel und eine senkrecht zur Einfallsebene oszillierende Komponente E_s und E_p zerlegt werden (Abbildung 9).

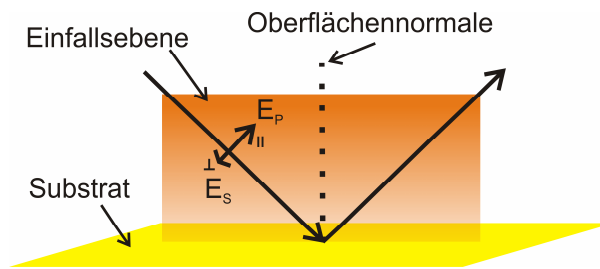


Abbildung 9: Reflektierter Lichtstrahl und seine Zerlegung in eine parallele und eine senkrechte Komponente.

Der komplexe Brechungsindex \tilde{n} ergibt sich nach:

$$\tilde{n} = n - ik \quad \text{mit } i = \sqrt{-1}$$

Zur Bestimmung von Dicken organischer Schichten (Abbildung 10) kann für das umgebende Medium mit \tilde{n}_1 der Brechungsindex von Luft eingesetzt werden. Mit $n = 1$ und $k = 0$ ergibt sich hierfür ein Wert von 1. Für die organische Schicht (\tilde{n}_2) wird der Brechungsindex der Bulksubstanz angenommen (1.45 für aliphatische, 1.55 für aromatische SAMs). Der Brechungsindex des Substrats, \tilde{n}_3 , wird vor der Schichtbildung bestimmt und ist somit bekannt. Die Berechnung der Schichtdicke d nach SAM-Bildung erfolgt mit Hilfe geeigneter Software.

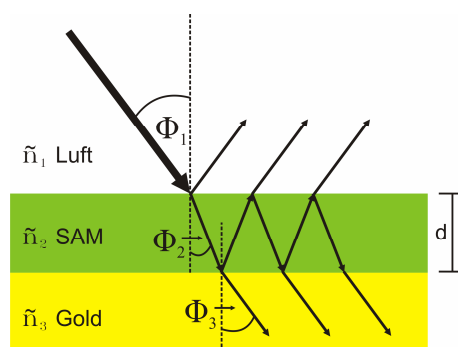


Abbildung 10: Mehrfachbrechung und -reflexion an einem Mehrschichtsystem.

2.1.4.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie¹⁰⁵ (AFM) ist eine Methode der Rastersondenmikroskopie. Sie wurde 1986 von *Binnig*¹⁰⁶ entwickelt und ist ein bedeutendes Werkzeug zur Charakterisierung

von Oberflächentopographien im Mikrometer- bis Subnanometer-Bereich. Die Oberfläche wird mechanisch mittels einer an einem Cantilever (dt.: Ausleger) befindlichen Spitze abgetastet. Dazu bewegt ein piezoelektronischer Scanner entweder die Probe unter der feststehenden Spitze oder die Spitze über die Probe. Die Größe der Spitze bestimmt das Auflösungsvermögen der Methode. Die Verformung des Cantilevers, hervorgerufen durch mechanische Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, ist nach dem *Hook'schen* Gesetz proportional zur Kraft:

$$F = -k \cdot z$$

Mit F = auf den Hebelarm wirkende Kraft, k = Federkonstante und z = Auslenkung des Hebelarms.

Es werden hochaufgelöste Messungen erhalten, indem ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet wird und der reflektierte Strahl auf einen Viersegment-Photodetektor fällt. Der Aufbau eines AFM ist schematisch in Abbildung 11 gezeigt.

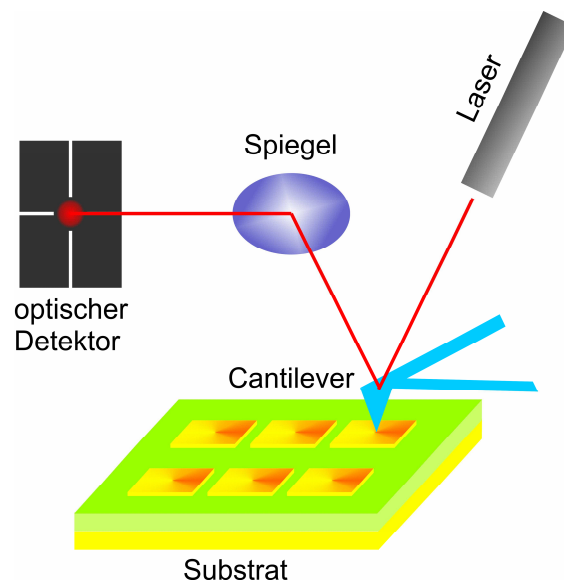


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Es gibt verschiedene Modi der Messung. So kann die Spitze in Kontakt mit der Oberfläche über diese geführt werden. Dies ist beim *Contact Mode* der Fall. Hier gibt es zusätzlich 2 Untermodi, *constant height* (konstante Höhe) und *constant force* (konstante Kraft). Bei ersterem wird die Spitze entsprechend der Oberflächenstruktur verbogen. Je größer die Unebenheit der Probe, desto stärker die Verbiegung des Cantilevers. Aufgrund dessen wird

diese Methode vorwiegend für sehr planare Oberflächen verwendet. Im zweiten Modus wird die Kraft zwischen Probe und Spitze nach Möglichkeit gleich gehalten. Dies wird erreicht, indem die Auslenkung des Cantilevers durch Regelung des Auslenkungssignals konstant gehalten wird. Der *Contact-Mode* ist nicht zerstörungsfrei, wenn Proben mit weichen Oberflächen vermessen werden sollen. So kann es vorkommen, dass Material an der Spitze hängen bleibt und das Ergebnis verfälscht.

Schonender ist, die vibrierende Spitze mit etwas Abstand über die Oberfläche zu führen. Ein Modus, der dies realisiert, ist der *intermittent contact mode* (intermittierender Modus). Dieser ist auch als *tapping mode*TM bekannt, darf aber nur in Bezug auf Geräte von *Digital Instruments* so genannt werden. Im Gegensatz zum *Non-Contact Mode* übernimmt eine externe Quelle die Anregung des Cantilevers, welcher dann mit einer festen Frequenz nahe der Resonanzfrequenz schwingt. Auch hier wird die Resonanzfrequenz durch Wechselwirkungen von Probe und Spitze verändert. Verwendung findet dieser Modus bei Messungen in Flüssigkeiten oder unter normalen Laborbedingungen.^{107,108}

Ein dritter Modus wird je nach Hersteller als *Semi Contact* oder *Non-Contact Mode* bezeichnet. Hierbei wird das Prinzip der Selbsterregung genutzt, der Cantilever schwingt grundsätzlich immer an seiner Resonanzfrequenz. Treten Kräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche auf, ändert sich die Resonanzfrequenz, deren Verschiebung als Maß für die Kraftwechselwirkung beim Abrastern der Oberfläche genutzt wird. Der *Non-Contact Mode* findet gewöhnlich im (Ultrahoch-)Vakuum Anwendung, da er dort sehr hohe Auflösungen erreichen kann. Im Gegensatz zum *intermittent contact mode* ist hierbei die Druckkraft des Cantilevers auf die Oberfläche geringer, was das Arbeiten mit weicheren und weniger leicht zerstörbaren Materialien erlaubt. Dazu gehören z.B. Polymere oder bioorganische Materialien. Außerdem ist dieser Modus sensitiver gegenüber Wechselwirkungen mit der Oberfläche, was die Möglichkeit eröffnet, beispielsweise Verteilungen magnetischer oder elektrischer Domänen auf der Oberfläche zu messen.¹⁰⁹

2.2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieses Teils der Arbeit war die Herstellung metallischer Kontakte zur elektronischen Charakterisierung von organischen Monoschichten. Dafür standen verschiedene SAM-bildende Moleküle zur Verfügung, welche sowohl aus EtOH als auch aus THF auf Gold abgeschieden werden sollten. Die gebildeten SAMs bestanden aus aromatischen Spacern mit verschiedener Anzahl Ringe, sowie einer Alkylkette mit unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl. Zudem besaßen sie verschiedene Kopfgruppen. Auf die SAMs sollten Goldkontakte aufgebracht werden, ohne die organische Schicht zu zerstören bzw. zu durchdringen. Als Methoden dafür boten sich die chemische Gasphasen- sowie die stromlose Goldabscheidung an, da es bei diesen aufgrund der milden Abscheidungsbedingungen am wahrscheinlichsten ist, dass sie den SAM nicht penetrieren. Die Methoden sollten hinsichtlich ihrer Abscheidungsbedingungen und Eignung untersucht werden. Beide Methoden können durch Nanopartikel katalysiert werden, weshalb zunächst geeignete Partikel gefunden werden mussten. Die so aufgebrachten Goldkontakte sollten anschließend per Licht- und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert werden. Es sollte(n) die Kombination(en) aus SAM und Nanopartikel gefunden werden, welche sich am besten für die Abscheidung der Kontakte eignen. Des Weiteren sollten Strom-Spannungs-Charakteristiken der SAMs aufgenommen werden. In der Zukunft soll es so möglich sein, organische Feldeffekttransistoren mithilfe von selbstanordnenden Monoschichten (vgl. Abbildung 12) herzustellen. Derzeit fehlen dazu allerdings noch die geeigneten SAM-Moleküle, da diese eine lange Alkylkette benötigen, welche als isolierender Teil fungieren soll.

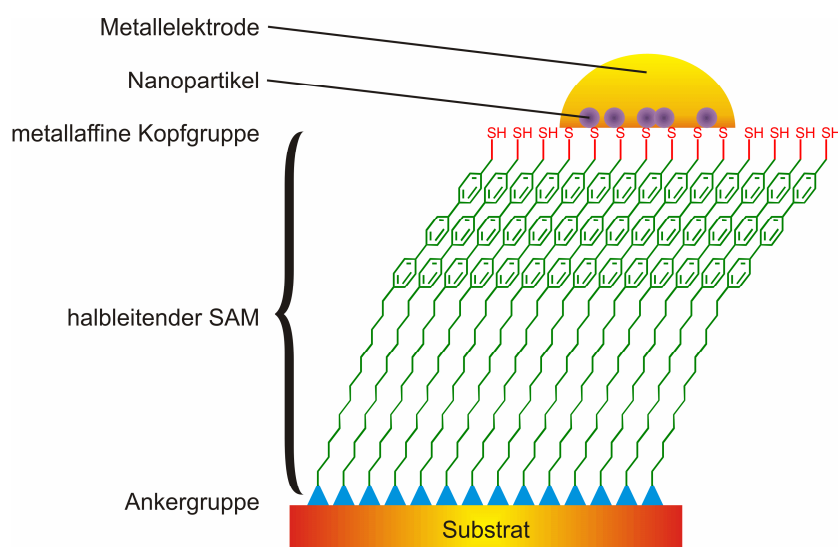


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines SAMs mit darauf abgeschiedenem Goldkontakt.

2.3 Durchführung und Diskussion

Zum Aufbau eines OFETs durch Methoden der Mikrofabrikation gehören neben der Ausbildung des halbleitenden SAMs auf der *Gate*-Elektrode auch die Applikation der *Source*- und *Drain*-Elektrode, um den elektrischen Kontakt herzustellen. Mit Hilfe des Micro-Contact Printings können Nanopartikel als Wachstumskeime für anschließende stromlose Goldabscheidung und CVD auf den SAM aufgebracht werden, um so nanostrukturierte Oberflächen zu erhalten. Kommerziell erhältlich sind Citrat-Nanopartikel, wobei die eigene Herstellung weitaus günstiger ist. Ackerson et al.¹¹⁰ haben 14 verschiedene wasserlösliche Gold-Nanopartikel u.a. hinsichtlich Größe und Stabilität getestet. Drei davon, sowie Nanopartikel von Sweeney et al.¹¹¹ und bereits von Whitesides erfolgreich getestete Palladium-Nanopartikel³⁵ sollten nun hergestellt und untersucht werden.

2.3.1 Herstellung der Nanopartikel-Lösungen

In Arbeiten aus der Gruppe von Whitesides wurden Palladium-Nanopartikel (Pd-NP) benutzt, um die stromlose Kupferabscheidung zu initiieren. Diese wurden durch Tetraoctylammoniumbromid stabilisiert:

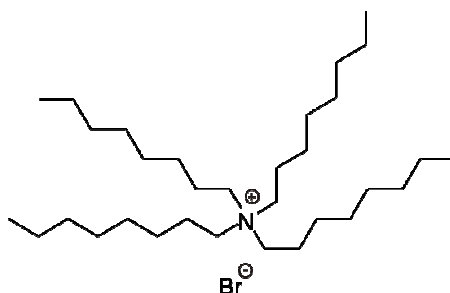


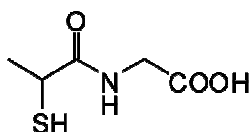
Abbildung 13: Tetraoctylammoniumbromid zur Stabilisierung von Palladium-Nanopartikeln.

Palladium ist für seine katalytischen Fähigkeiten bekannt und die Herstellung der Nanopartikel, welche luftstabil sind, ist wohlbekannt. Aufgrund dessen waren sie die erste Wahl bei der Metallisierung von SAMs. In vorangegangenen Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe wurden die Palladium-Nanopartikel weitreichend untersucht.¹¹² So wurde festgestellt, dass Palladium-Nanopartikel die chemische Gasphasenabscheidung von Gold katalysieren und je nach Arbeitstemperatur zu unterschiedlichen Färbungen und Rauigkeiten der erhaltenen Goldschichten führen. Gestempelt wurden die Nanopartikel allerdings nur auf (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan-SAMs. Die CVD führte dort zu einer selektiven Abscheidung von Gold auf den gestempelten Bereichen.

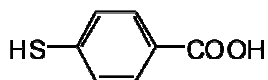
Dieser Ansatz birgt allerdings ein potentiell Problem: Werden Palladium-Nanopartikel benutzt und darauf Gold abgeschieden, so könnte sich ein Potential an der Grenzfläche ausbilden, da die beiden Metalle unterschiedliche Zustandsdichten aufweisen. Durch den *Seebeck*-Effekt¹¹³ ergäbe sich möglicherweise eine Thermospannung¹¹⁴ im Bereich von mV,¹¹³ die ein elektrisches Feld durch Aufbau einer elektrischen Doppelschicht¹¹⁴ nach sich ziehen könnte. Durch dieses wäre es möglich, dass die Bandstruktur im angrenzenden organischen Material beeinflusst wird. Daher ist es wichtig, Gold-Nanopartikel zu verwenden, um dieses Problem zu umgehen bzw. von vornherein ausschließen zu können.

Es gibt eine Reihe Gold-Nanopartikel, welche in organischen Solventien, wie THF, Toluol oder Dichlormethan, löslich sind.¹¹⁵⁻¹¹⁸ Ziel der Arbeit war die Nutzung PDMS-kompatibler Nanopartikel, weshalb mit wasserlöslichen Gold-Nanopartikeln gearbeitet werden sollte. Entsprechende Gold-Nanopartikel lassen sich nach *Brust* und *Ulman*¹¹⁹ herstellen, wobei $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart des entsprechenden Liganden (Thiol bzw. Natriumcitrat) durch Natriumborhydrid reduziert wird. Dieser Ligand sollte zum einen die Nanopartikel über eine längere Zeit in Lösung stabilisieren und zum anderen die katalytische Metallabscheidung nicht behindern. Beobachtungen der Nanopartikellösungen über einen weiten Zeitraum ergaben, dass die fünf getesteten Ligandensysteme diesen Anforderungen für den Abscheidungsprozess genügen (Abbildung 14 sowie Tabelle 1).

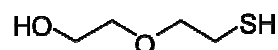
Tiopronin
(Tio-NP)



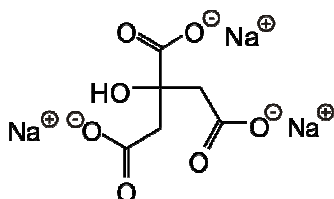
4-Mercaptobenzoessäure
(MBA-NP)



2-(2-Mercaptoethoxy)ethanol
(MEE-NP)



Trinatriumcitrat
(Citrat-NP)



Glutathion
(GSH-NP)

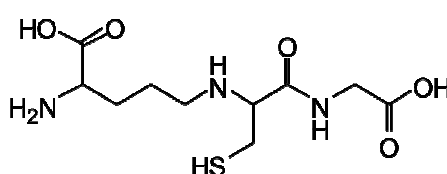


Abbildung 14: Liganden zu Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln, sowie (in Klammern) die Abkürzungen der so stabilisierten Nanopartikel.

2. Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs

Tabelle 1: Wasserlösliche Gold-Nanopartikel: Synthese, Stabilität und Farbe.

Ligand	Synthese/Lit.	Stabilität	Farbe
Citrat	91,120-122	Monate	weinrot
2-(2-Mercaptoethoxy)-ethanol	111	Monate	dunkelviolett
Glutathion	123	Tage bis Monate	kastanienbraun
4-Mercaptobenzoessäure	124	Tage bis Monate	gelb
Tiopronin	125	Tage bis Monate	oliv-gelb

Die Lösung der MEE-NP wird mit der Zeit etwas dunkler und muss gelegentlich filtriert werden. Es ist zu überlegen, den Citrat-NP eine Spatelspitze Natriumazid zuzusetzen, da diese Lösung nach einigen Monaten zu schimmeln beginnt. GSH-, MBA- und Tio-NP sind nicht so stabil, wie MEE- oder Citrat-NP, jedoch lange genug haltbar, um damit reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Abbildung 15 zeigt TEM-Aufnahmen der erhaltenen Nanopartikel. Aus diesen Aufnahmen ergeben sich die in Tabelle 2 gezeigten Durchmesser, verglichen mit Literaturwerten.

Tabelle 2: Aus den TEM-Aufnahmen erhaltene NP-Durchmesser (in nm) im Vergleich zu Literaturwerten.

	Citrat	GSH	MBA	MEE	Tio	Pd
gemessen	2 - 6	2 - 5	2 - 7	4 - 5	2	5 - 10
Literaturwerte	16–147 ¹²² 20 ¹²¹	1.4±0.4 ¹¹⁰	1.8±0.4 ¹¹⁰ 2.9±0.5 ¹²⁴	~ 3 ¹¹¹	1.9±0.7 ¹¹⁰ 1.8±0.7 ¹²⁵	7 ³⁵

Dabei kann festgestellt werden, dass die erhaltenen Durchmesser gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Lediglich die der Citrat-Nanopartikel weichen stark ab, was auf die veraltete Literatur und die damaligen ungenügenden Messmethoden zurückzuführen sein könnte.

Versuche, die Nanopartikel aus einer zweiten Goldquelle, $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$,¹²⁶ herzustellen, lieferten kein Ergebnis. In jedem Fall koagulierte die Goldpartikel, ohne den Liganden zu binden.

Um die Nanopartikel strukturiert (in Form von Quadraten mit einer Kantenlänge von 3 μm) auf die SAMs auftragen zu können, wurden nun verschiedene SAMs auf den gereinigten Substraten (ca. 0.5 cm breite Streifen goldbeschichteter Objektträger) aufgebracht. Die Reinigung erfolgte durch Aufbringen eines HDT-SAMs aus ethanolischer Lösung mit anschließender Entfernung des SAM im Wasserstoff-Plasma.

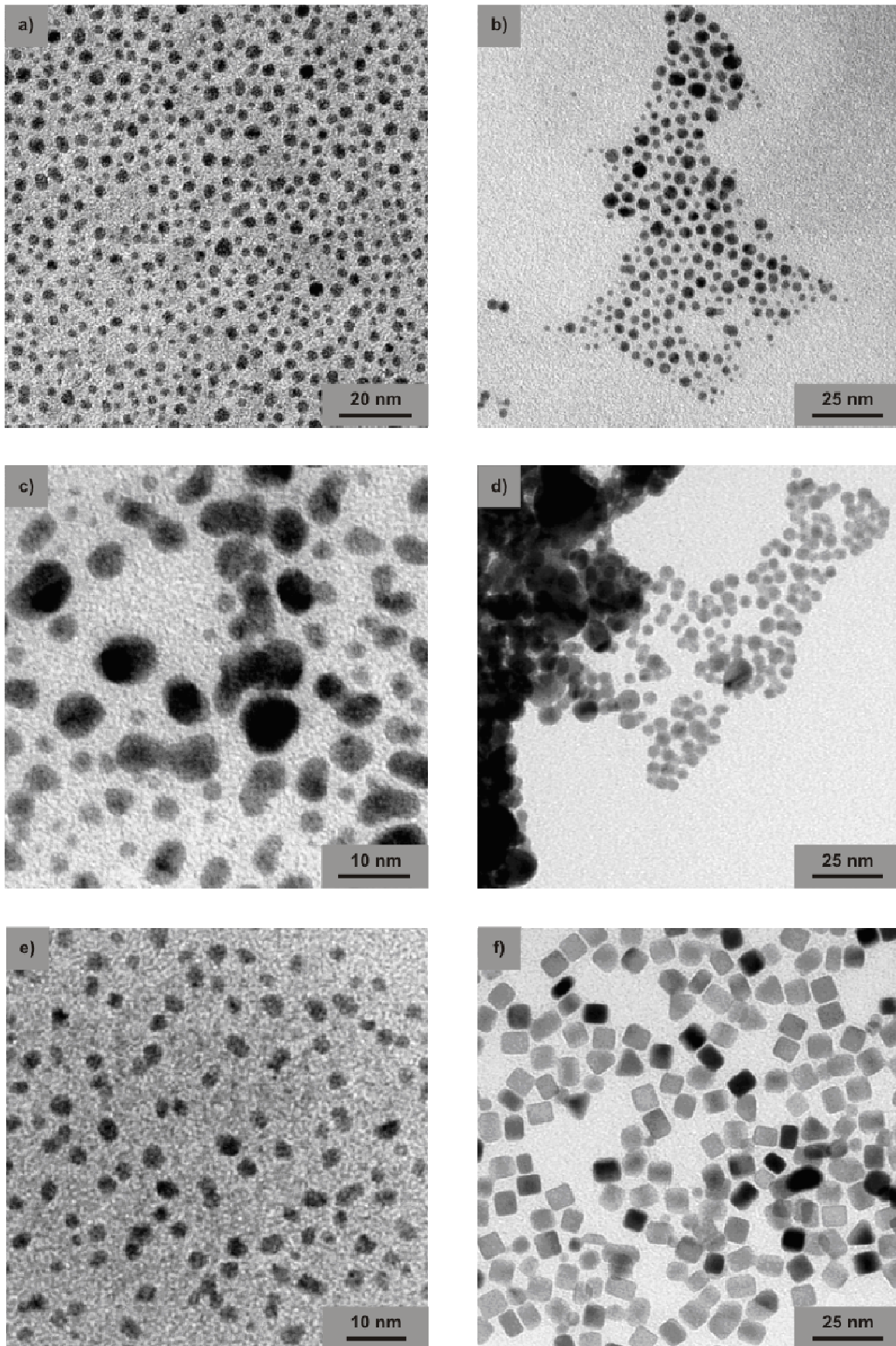


Abbildung 15: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der hergestellten Nanopartikel: a) Citrat, b) GSH, c) MBA, d) MEE, e) Tio f) Pd.

Zum Vergleich wurde ein unsubstituiertes Arenthiol, Terphenylmethanthiol **1**, herangezogen. Dieses Molekül ist dafür bekannt, dichte und geordnete Monoschichten auszubilden,¹³⁴⁻¹³⁶ trägt aber keine funktionelle Kopfgruppe, die mit dem abzuscheidenden Metall interagieren könnte. Da die molekulare Struktur nicht der einzige Faktor ist, der die SAM-Struktur beeinflusst, wurden die Abscheidungen der SAM-Moleküle außerdem aus zwei verschiedenen Lösungsmitteln, THF und EtOH, durchgeführt.

Der Übersichtlichkeit halber werden an dieser Stelle Abkürzungen für die SAM-bildenden Moleküle eingeführt, welche nachfolgender Tabelle entnommen werden können.

Tabelle 3: Abkürzungen der verwendeten SAM-Moleküle.

SAM	Molekül	Abkürzung
1	Terphenylmethanthiol	TPMT
2	Terphenyldi(methanthiol)	TPDMT
3	4'-(Mercaptomethyl)terphenyl-4-carbonsäure	TerCOOH
4	4'-(Mercaptomethyl)biphenyl-4-carbonitril	BiCN
5	(4-(Pyridin-4-yl)phenyl)methanthiol	BiPy1
6	(4'-(Mercaptomethyl)biphenyl-4-yl)methanamin Hydrochlorid	BPTA
7	4,4'-(2,2'-Disulfandiylbis(ethan-2,1-diyl)dipyridin Hydrochlorid	DiPy2
8	(4-(Pyridin-4-yl)biphenyl)methanthiol	TerPy1
9	(4-(Pyridin-4-yl)biphenyl)ethanthiol	TerPy2
10	(4-(Pyridin-4-yl)biphenyl)propanthiol	TerPy3
11	(4-(4-Amino)terphenyl)propanthiol	TerNH ₂ 3

Die Substrate wurden für 24 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas und Lichtausschluß in die absoluten Lösungen mit den SAM-bildenden Molekülen eingelegt. Nach dem Herausnehmen aus der Lösung wurden sie mit Ethanol abgespült, mit Druckluft getrocknet und bis zur weiteren Verwendung dunkel gelagert.

Um sicherzugehen, dass tatsächlich Monolagen abgeschieden werden konnten, wurden die Schichtdicken per Ellipsometrie bestimmt und mit den berechneten verglichen (Tabelle 4). Auffällig ist, dass die Schichten, welche aus THF abgeschieden wurden, im Schnitt eine um 50 % höhere Schichtdicke haben. Hier spielt offenbar die koordinierende Fähigkeit von THF (Koordination z.B. an das Schwefelatom der SH-Funktion) eine Rolle, so dass davon

ausgegangen werden kann, dass sich auf der Monolage weitere Moleküle befinden, die allerdings noch keine komplette zweite Lage ausbilden. Die Schichtdicken der aus Ethanol abgeschiedenen SAMs stimmen dagegen hinreichend gut mit den theoretischen ermittelten überein. Hierbei ist zu erwähnen, dass die zu erwartenden Schichtdicken auch von den Kippwinkeln der Moleküle abhängen. Da ein Großteil der Verbindungen noch nicht ausreichend untersucht ist, wurde für Moleküle mit ungerader Anzahl an Methylengruppen ein Kippwinkel von 30° bzw. für eine gerade Anzahl ein Winkel von 25° angenommen.

Tabelle 4: Erhaltene und berechnete Schichtdicken der abgeschiedenen SAM-Moleküle nach 24 h.

SAM	Kippwinkel	berechnet [Å]	gemessen [Å]	gemessen [Å]
			Ethanol	THF
1	19-28.5° (Ref. 136, 137)	14.5-15.6	13.5	19.9
2	19.3° (Ref. 138)	18.1	18.7	23.0
3	30° (geschätzt)	10.3	11.9	18.0
4	16-26° (Ref. 137)	16.5-17.6	19.2	32.2
5	30° (geschätzt)	8.8	5.2	17.0
6	30° (geschätzt)	12.8	15.6	26.3
7	30° (geschätzt)	12.0	13.9	16.3
8	30° (geschätzt)	13.3	14.5	22.5
9	25° (geschätzt)	15.4	10.9	17.9
10	30° (geschätzt)	15.3	15.4	21.0
11	30° (geschätzt)	17.0	18.7	28.4

Außer der zu testenden ELD und CVD gibt es noch eine ganze Reihe weiterer Methoden, wie physikalische Gasphasenabscheidung,^{45,46,139-142} elektrochemische Abscheidung^{42-44,143} oder Soft-Contact Deposition,¹⁴⁴ mithilfe derer Metallkontakte auf Monoschichten aufgebracht werden können. Die meisten von ihnen sind ungeeignet für unsere Zwecke, da sie den SAM beschädigen können oder Metalle durch diesen hindurchdringen und Kurzschlüsse verursachen können. Eine einfache Methode, die ohne großen Aufwand im Labor betrieben werden kann, ist das Nano-Transfer Printing.

2.3.3 Nano-Transfer Printing (nTP)

Das Nano-Transfer Printing¹⁴⁵⁻¹⁵² gliedert sich in 3 Schritte:

- 1) Ein Stempel mit dem gewünschten Muster wird mit einer Schicht Gold belegt. Dies geschieht in der Regel durch Aufdampfen oder Sputtern.
- 2) Der Stempel wird auf einen Thiol-terminierten SAM aufgelegt. Die Bildung der Schwefel-Gold-Bindungen bedingt eine hohe Adhäsion des Goldes auf der Monoschicht.
- 3) Wird der Stempel von der Oberfläche entfernt, bleibt das Gold auf dem Substrat, da die Adhäsion des Goldes am Stempel kleiner ist als die des Goldes an der Monoschicht.

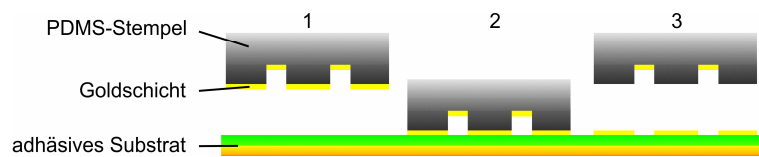


Abbildung 17: Schematische Darstellung des nTP.

Bei dieser Technik gibt es mehrere Probleme. Zum einen kann die Goldschicht rissig werden, wenn der recht weiche Stempel nicht vor dem Bedampfen mit Gold fixiert wurde. Aber auch trotz Fixierens kann sich der Stempel ausdehnen und zusammenziehen (aufgrund unterschiedlicher Temperaturen vor, nach und beim Bedampfen). Des Weiteren muss direkt nach der Applikation des Goldes dieses transferiert werden, da ansonsten Material vom Stempel in die Goldschicht dringen kann. Abbildung 18 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Versuchs, Gold zu transferieren. Die schillernd bunten Strukturen lassen auf eine Ablagerung von polymerem Material schließen.

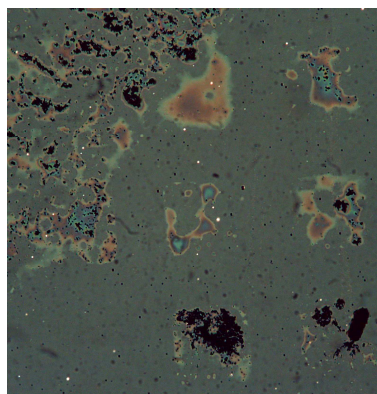


Abbildung 18: Lichtmikroskopische Aufnahme der versuchten Deposition von Gold mit dem Resultat der Polymerablagerung.

Es wurde versucht, direkt nach dem Aufdampfen, das Gold zu transferieren. Dabei ergab sich das Problem, dass die in der Literatur angegebenen „wenigen Minuten“ bei weitem nicht

ausreichen, um das Gold angemessen zu übertragen. Es benötigte 2 Stunden, um einen vollständigen Transfer auf TPDMT zu erreichen (Abbildung 19a). Da es zu ineffektiv war, das aufgedampfte Gold direkt zu transferieren, wurde eine andere Möglichkeit der Goldfilmbildung in Betracht gezogen. Auf den Stempel wurde ein Tropfen MEE-Nanopartikel aufgebracht und eintrocknen gelassen. Anschließend wurde der Stempel auf ein Goldsubstrat gelegt und nach 10 min vorsichtig entfernt. Abbildung 19b zeigt, dass die Goldschicht zwar stellenweise sehr dick war, aber nur ungleichmäßig übertragen wurde.

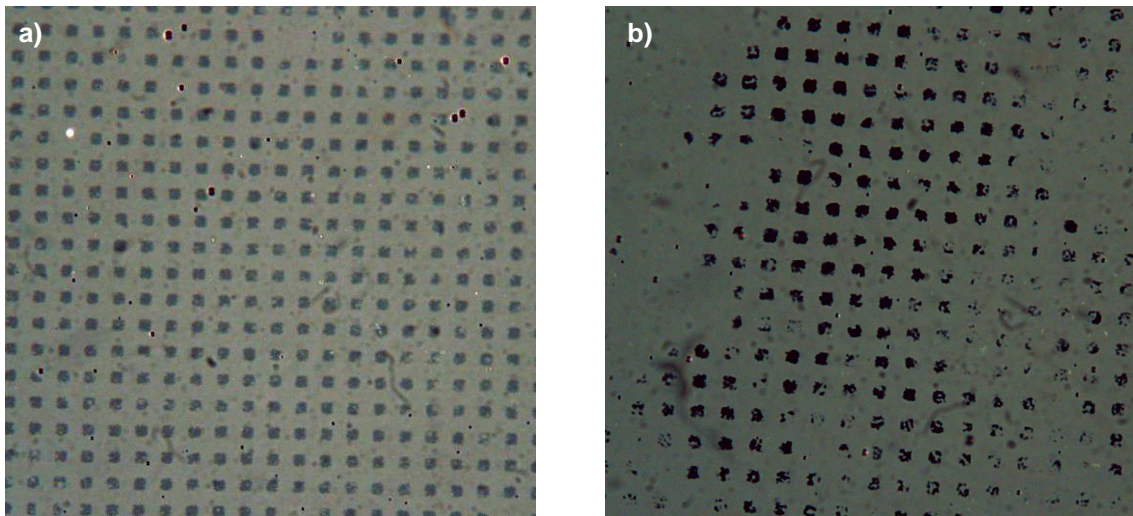


Abbildung 19: Nano-Transfer Printing von $3 \times 3 \mu\text{m}$ Quadraten auf TPDMT: a) aufgedampftes Gold, 120 min, b) eingetrocknete Nanopartikel, 10 min.

STM-Aufnahmen der in Abbildung 19a gezeigten Strukturen ergeben, dass der transferierte Goldfilm brüchig und nicht geschlossen ist.

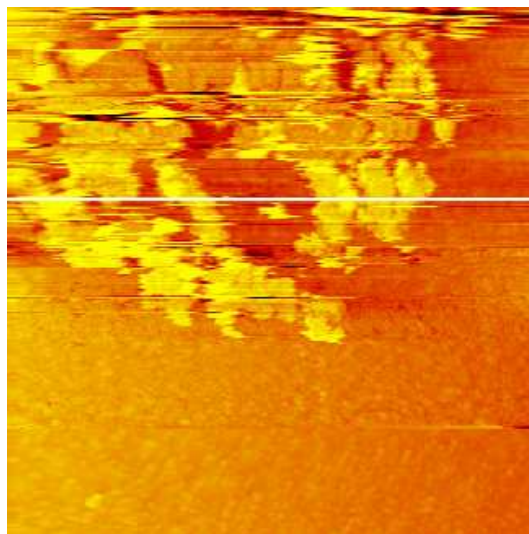


Abbildung 20: STM-Aufnahme eines transferierten $3 \times 3 \mu\text{m}$ Goldfilms auf TPDMT.

Da 2 Stunden zum Übertragen der Goldfilme und die Brüchigkeit selbiger keineswegs akzeptabel und andere Verfahren zur Herstellung einer Goldschicht auf dem Stempel ebenfalls ungenügend sind, wurde dieses Verfahren nicht zur Transistorherstellung angewandt.

2.3.4 Stromlose Goldabscheidung (ELD)

Technisch höchst interessant ist der elektrochemische Ansatz, bei dem die zu beschichtende Oberfläche als Kathode geschaltet wird und in ein Bad mit Goldionen taucht. Da diese Methode Oberflächen erfordert, von denen Elektronen leicht auf die Goldionen übertragen werden können, um diese zu „entladen“, sind SAM-beschichtete Oberflächen nicht geeignet. Eine alternative Quelle für die benötigten Elektronen sind chemische Reduktionsmittel, die homogen mit der Goldlösung gemischt werden können. Diese stromlosen Goldbäder ermöglichen die Goldabscheidung (engl.: electroless deposition, ELD) teilweise schon bei Raumtemperatur.

Prinzipiell gibt es drei bewährte Goldquellen für die Abscheidung aus Lösungen: Tetrachlorgoldsäure (HAuCl_4), Kaliumgoldcyanid (KAu(CN)_2) und Natriumgoldsulfit ($\text{Na}_3\text{Au(SO}_3)_2$). Das Cyanid wurde von vornherein für diese Arbeit ausgeschlossen, da es toxisch ist und die freigesetzten Cyanidionen abgeschiedenes Gold anätzen können. Außerdem sind solche Goldbäder basisch, was zu einer Zerstörung des SAMs führen könnte.

Bevor Nanopartikel auf den SAMs aus Abbildung 16 aufgebracht wurden, wurde zunächst ein Test-SAM, (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPS), auf Glas mit Pd- und Citrat-NP bestempelt, um mit diesem System ein geeignetes Goldbad zu finden. Die Herstellung von MPS-SAMs ist einfacher als die der aromatischen SAMs, da mit diesem komplette Objektträger in kurzer Zeit belegt werden können, wodurch mehr Substrate zur Verfügung stehen.

Zunächst wurde Tetrachlorgoldsäure als Goldquelle verwendet, da diese kommerziell erhältlich ist. Es wurden Citronensäure und Hydroxylamin als Reduktionsmittel getestet. Das Resultat waren dünne raue Schichten (Abbildung 21a). Um glatte Schichten zu erhalten, wurden Kristallisationshemmer, wie Gelatine, Dodecylsulfat, Polyvinylalkohol und Polyethylenimin zugesetzt. Wie Abbildung 21b zeigt, konnten in der Tat glattere Schichten abgeschieden werden, jedoch änderte sich die Dicke nicht wesentlich.

2. Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs

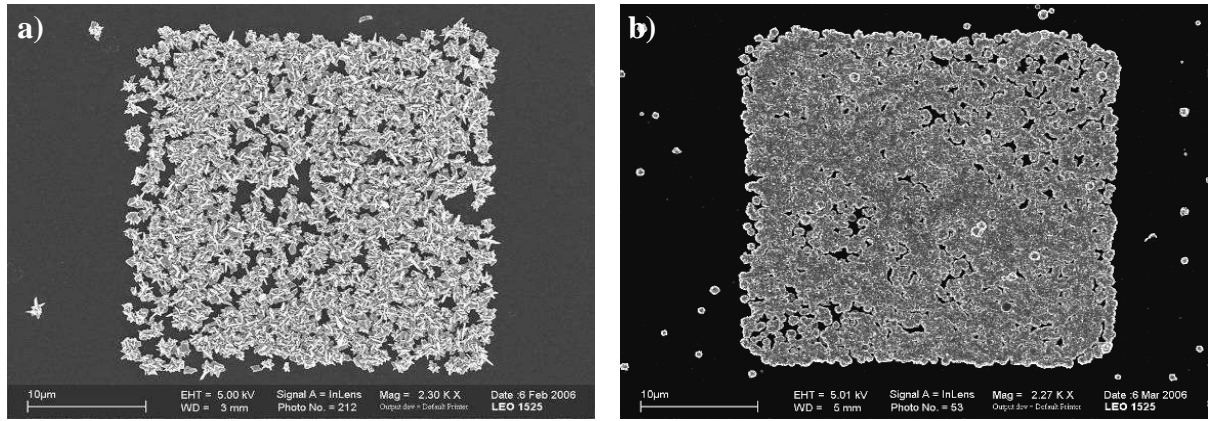


Abbildung 21: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der abgeschiedenen Goldstrukturen. Gold aus HAuCl_4 -Bad abgeschieden auf Citrat-Nanopartikel auf MPS. a) ohne, b) mit Polyvinylalkohol als Kristallisationshemmer.

Da dicke glatte Abscheidungen gewünscht waren, wurde dazu übergegangen, $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ anstelle der Tetrachlorogoldsäure zu verwenden. Da eine Herstellung von $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ -Kristallen¹⁵³⁻¹⁵⁵ nicht gelang, wurde eine Lösung¹⁵⁶ des Salzes verwendet. Auch hier wurden verschiedene Reduktionsmittel getestet.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der stromlosen Goldabscheidungen, welche mit unlängst veröffentlichten Bädern erhalten wurden.

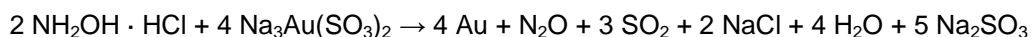
Tabelle 5: Ergebnisse mit bereits veröffentlichten ELD-Bädern.

Goldquelle	Reduktionsmittel	Bedingungen	Ergebnis	Literatur
HAuCl_4	Zitronensäure, EDTA	RT - 40/45°C, 30 min	selektiv, Schicht zu rau und dünn	72
HAuCl_4	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	RT, 30 min	selektiv, Schicht zu rau und dünn	91, 92, 94
$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	Na_2SO_3 , Formaldehyd	RT	unselektiv	82, 83, 86, 92, 94
$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Natriumcitrat, Ascorbinsäure	RT - 70/80°C	keine Abscheidung	73

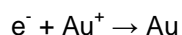
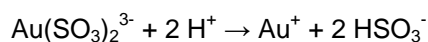
Keins dieser Bäder war für unsere Zwecke zufriedenstellend. Eine Reihe alternativer Reduktionsmittel wurde getestet: Propylenglycol, Natriumcitrat,^{73,93} Hydrazin-Hydrat,

Ethanol, Aceton,⁹³ Triethylamin⁹³ und Glycin⁹³ waren gänzlich unwirksam, Formaldehyd, Glucose, Glycerin, Acetaldehyd und 2-Ethoxyethanol ergaben unselektive Abscheidungen, die größtenteils an der Wand des Becherglases stattfanden. Da bekannt war, dass Tetrachlorgoldsäure mit Hydroxylamin dicke, jedoch raue Schichten erzeugte, wurde (obwohl getestete Bäder unselektive oder keine Abscheidungen zeigten) $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ in Verbindung mit Hydroxylamin untersucht. In sehr hohen Hydroxylamin-Konzentrationen brachte dieses Bad das gewünschte Resultat: dicke, glatte Goldabscheidungen. Da lediglich dieses letzte getestete Bad selektive Ergebnisse bei der stromlosen Goldabscheidung auf Nanopartikeln ergab, wurde auch nur noch Natriumgoldsulfit als Goldquelle für die weitere Arbeit genutzt. Auf einen Kristallisationshemmer konnte hierbei verzichtet werden.

Hydroxylamin reduziert das $\text{Au}(\text{I})$ -Salz zu $\text{Au}(0)$, wobei sich Distickstoffmonoxid als Nebenprodukt bildet. $\text{Au}(0)$ scheidet sich dann an den Nanopartikeln ab, wodurch das Metallwachstum erfolgt, bis der Prozess durch Entfernen des Substrats aus der Lösung abgebrochen wird.



Es kann angenommen werden, dass dieser Prozess nicht nur autokatalytisch durch das metallische Gold abläuft, sondern außerdem selbsttreibend ist, da freigesetztes SO_2 den pH-Wert der Lösung erniedrigt, was das Natriumgoldsulfit destabilisiert. In neutralen und sauren Lösungen ist Natriumgoldsulfit ein instabiler Komplex^{157,158} und zerfällt zu:



Mit Hilfe des sauren Abscheidungsbadessollten nun Goldstrukturen erzeugt werden. Sieben der in Abbildung 16 dargestellten SAM-Moleküle, TPMT, TPDMT, TerCOOH, BiCN, BiPy1, BPTA und DiPy2, wurden dazu auf Goldsubstraten sowohl aus EtOH als auch aus THF abgeschieden. Darauf wurde mittels μCP ein Muster aus $3 \times 3 \mu\text{m}$ Quadraten mit den 6 zuvor hergestellten Nanopartikellösungen gestempelt und aus dem $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ -Bad Gold abgeschieden.

2. Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs

Ein Überblick über die Ergebnisse in Bezug auf die verschiedenen Kopfgruppen, die Abscheidungsbedingungen der SAMs und die Art der Nanopartikel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Ergebnisse der ELD-Experimente unter Verwendung des bewährten Bades auf ausgewählten SAMs (das Abscheidungslösungsmittel der SAMs ist in Klammern angegeben, x = keine Abscheidung).

SAM	Citrat-NP	MBA-NP	Tio-NP	MEE-NP	GSH-NP	Pd-NP
1 (EtOH)	x	x	x	x	x	x
2 (EtOH)	x	x	x	x	unselektiv	unselektiv
3 (EtOH)	selektiv	x	x	x	unselektiv	x
4 (EtOH)	x	x	x	x	selektiv	unselektiv
5 (EtOH)	x	x	x	x	x	x
6 (EtOH)	x	x	x	selektiv	unselektiv	x
7 (EtOH)	x	x	x	x	x	x
1 (THF)	x	unselektiv	x	x	selektiv	unselektiv
2 (THF)	unselektiv	unselektiv	unselektiv	selektiv	selektiv	selektiv
3 (THF)	unselektiv	x	x	unselektiv	unselektiv	unselektiv
4 (THF)	x	x	x	x	x	x
5 (THF)	selektiv	x	x	unselektiv	x	selektiv
6 (THF)	x	x	x	x	x	x
7 (THF)	unselektiv	invers	invers	unselektiv	unselektiv	x

Anschließend wurden die erhaltenen Strukturen licht- und rasterkraftmikroskopisch untersucht. Auf dem Großteil der Substrate aus den $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ -Bädern wurde entweder gar kein Gold abgeschieden, oder die Schicht war zu dünn. Zu jenen zählen die Substrate von TPMT, TPDMT, BiPy1 und DiPy2 aus EtOH, sowie TPMT, TerCOOH, BiCN, BPTA und DiPy2 aus THF.

Abbildung 22 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen selektiver Goldabscheidungen. Gut erkennbar ist hier das Muster von $3 \times 3 \mu\text{m}$ Quadraten. Obwohl einige Defekte sichtbar sind, muss festgehalten werden, dass nahezu kein Gold außerhalb der Strukturen abgeschieden wurde. Das ist das fundamentale Kriterium, um einen Abscheidungsprozess als „selektiv“ zu bezeichnen. Zusätzlich kann gesagt werden, dass die Quadrate reproduzierbar abgeschieden werden konnten. Nur wenige fehlen oder sind deformiert. Eine Ausnahme bildet die Probe der

GSH-NP auf SAM 3, der Nitril-terminierten Oberfläche. Vermutlich sind die großen Flecken überwachsene *active sites*, während die meisten der Nanopartikel nicht besonders katalytisch aktiv zu sein scheinen. Denkbar wäre aber auch ein vorgeschädigtes Substrat, da diese Art der „Verwachsungen“ über alle Proben verteilt auftraten, ohne einen bestimmten SAM oder NP zu präferieren.

Da lichtmikroskopische Aufnahmen keine weiteren Schlüsse zuließen, wurden die Proben rasterkraftmikroskopisch untersucht. Bei den in Abbildung 23 gezeigten AFM-Aufnahmen ist ebenfalls das quadratische Muster des Stempels gut zu erkennen. Zwischen den abgeschiedenen Quadraten wurde wenig Material deponiert. Man kann die Abscheidung also als selektiv betrachten.

Auffällig ist, dass die Quadrate häufig keine geschlossenen Goldfilme, sondern eher eine Anordnung kleiner Goldkristalle sind. Eventuell wurden nur wenige Nanopartikel auf die Oberfläche übertragen und diese fungierten dann als Wachstumskeime.

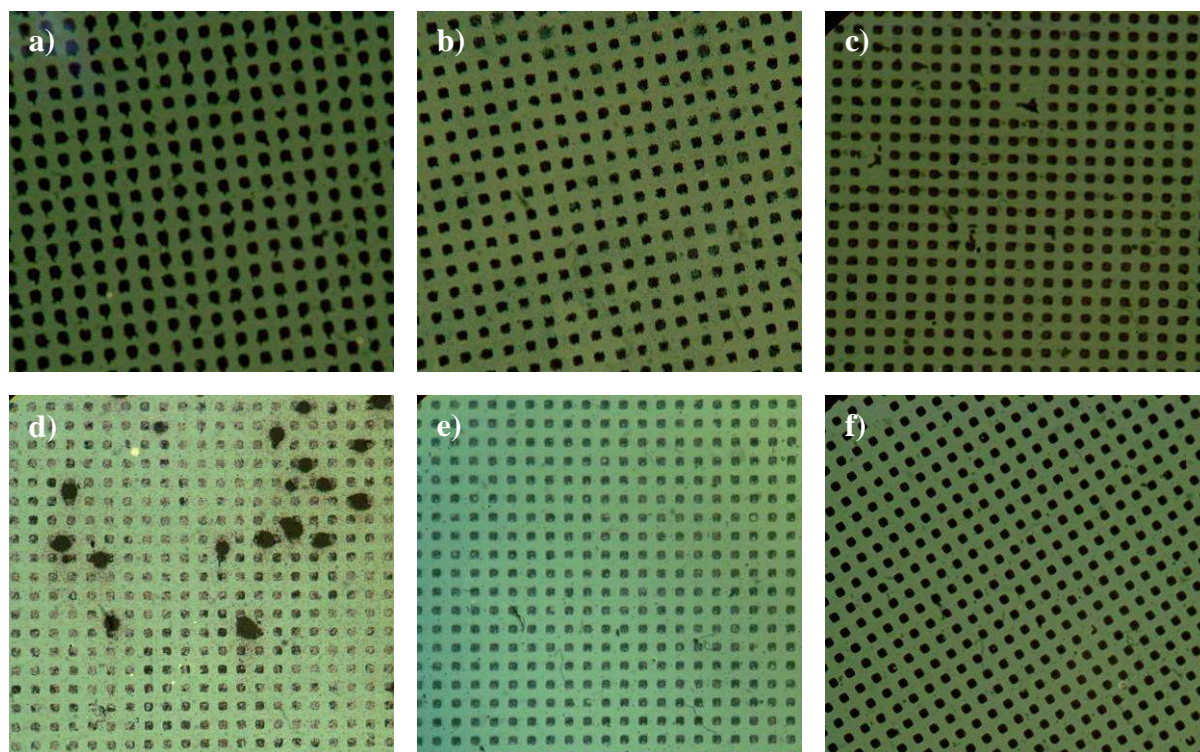


Abbildung 22: Lichtmikroskopische Aufnahmen der ELD-Substrate mit a) TPDMT (THF, MEE-NP), b) TPDMT (THF, Pd-NP), c) BPTA (EtOH, MEE-NP), d) TerCOOH (EtOH, GSH-NP), e) TerCOOH (EtOH, Citrat- NP), f) BiPy1 (THF, Citrat-NP).

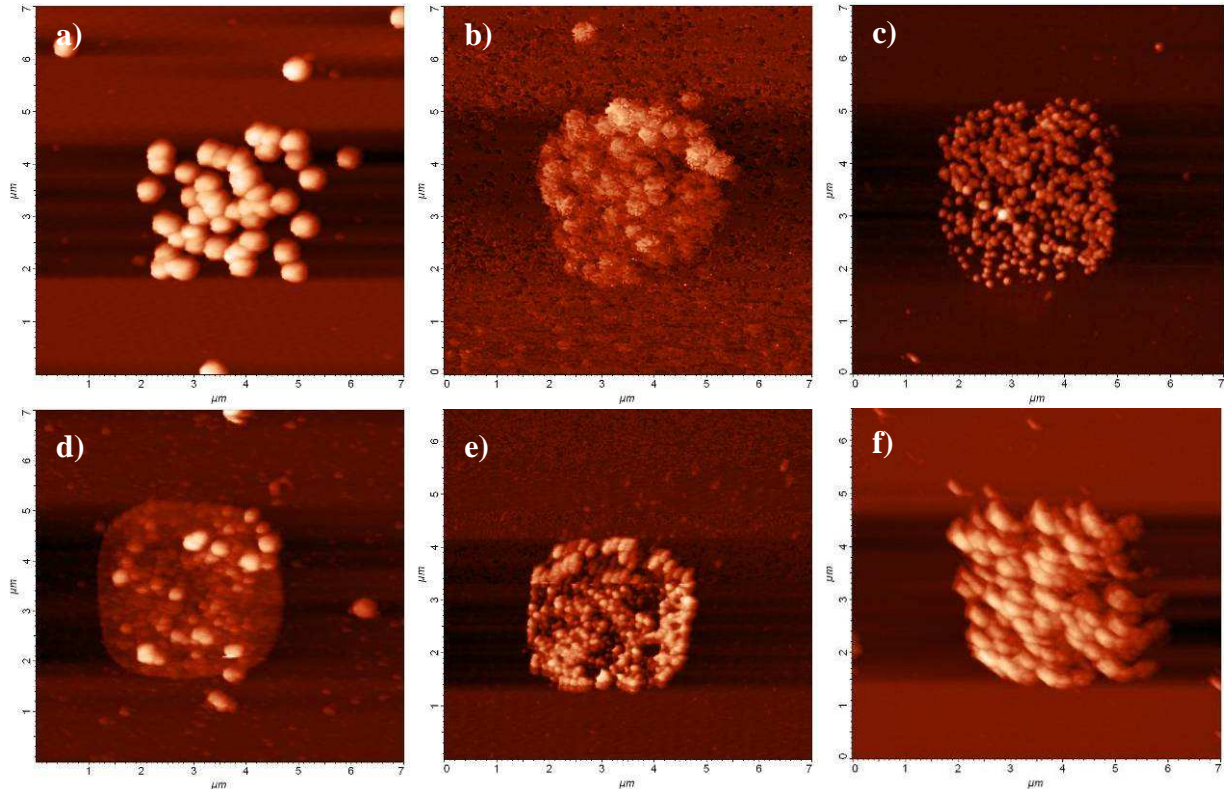


Abbildung 23: AFM-Aufnahmen von ELD-Substraten a) TPDMT (THF, GSH-NP), b) TPDMT (EtOH, Pd-NP), c) BiCN (EtOH, GSH-NP), d) BPTA (EtOH, MEE-NP), e) TerCOOH (EtOH, Citrat-NP), f) BiPy1 (THF, Pd-NP).

Die unzureichende Übertragung könnte entweder durch schlechten Kontakt des mit Nanopartikeln bedeckten Stempels mit der Oberfläche herrühren oder aber von der unzureichenden Bedeckung des Stempels selbst. Außerdem können zu kurze Abscheidungszeiten oder zu gering konzentrierte Lösungen Ursachen für die großen Defekte sein. Da diese Inhomogenitäten reproduzierbar sind und auch durch längere Abscheidungszeiten und konzentriertere Lösungen nicht vermieden werden konnten, muss davon ausgegangen werden, dass entweder die Nanopartikel oder die SAMs nicht geeignet sind. Tatsächlich scheinen nur MEE- und Citrat-NP dicke Goldschichten zu erzeugen.

Die Haltbarkeit von GSH-, Tio- und MBA-Nanopartikel ist zudem nicht immer reproduzierbar und die Partikel koagulieren manchmal bereits nach wenigen Tagen oder Wochen. Somit sind sie nicht gut geeignet, zumal bei der Herstellung Essigsäure verwendet wird, welche nicht vollständig entfernt werden kann und so teilweise zu Verunreinigungen und Beschädigungen am Stempel führt. Dies zeigt sich teilweise bereits nach Betrachtung mit bloßem Auge. Das Stempelmaterial sieht leicht verquollen aus und in manchen Fällen bleibt der Stempel am Substrat so fest kleben, dass er beim Entfernen abreißt. Des Weiteren lässt

sich feststellen, dass thiol-, pyridin- und aminoterminierte SAMs die besten Ergebnisse liefern. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt, um diese Thesen zu untermauern. Zusätzlich wurden drei weitere pyridinterminierte SAMs (TerPy1, TerPy2, TerPy3), sowie ein zusätzlicher aminoterminierter SAM (TerNH₂3) untersucht. Diese Moleküle wurden in der Annahme ausgewählt, dass eine Verlängerung des aromatischen Systems eine höher geordnete Schicht ergeben würde. Zusätzlich könnten diese Moleküle bereits die halbleitenden Eigenschaften besitzen, die für SAM-basierte OFETs nötig sind. Die Monolagen wurden auch hier sowohl aus EtOH als auch aus THF abgeschieden. Auf ihnen wurde nur mit Pd-, Citrat- und MEE-NP gestempelt. Die sehr guten Ergebnisse der vorherigen Messungen konnten erfolgreich wiederholt werden. Ebenfalls lieferten die zusätzlichen SAMs reproduzierbar sehr dicke selektive Goldschichten. Dies war allerdings nur mit den Citrat- und MEE-NP möglich, welche außerordentlich stabil sind und über einen Zeitraum von einem Jahr reproduzierbare Ergebnisse liefern. Wie in Abbildung 24 zu sehen, werden mit MEE-NP die besten Abscheidungen erhalten.

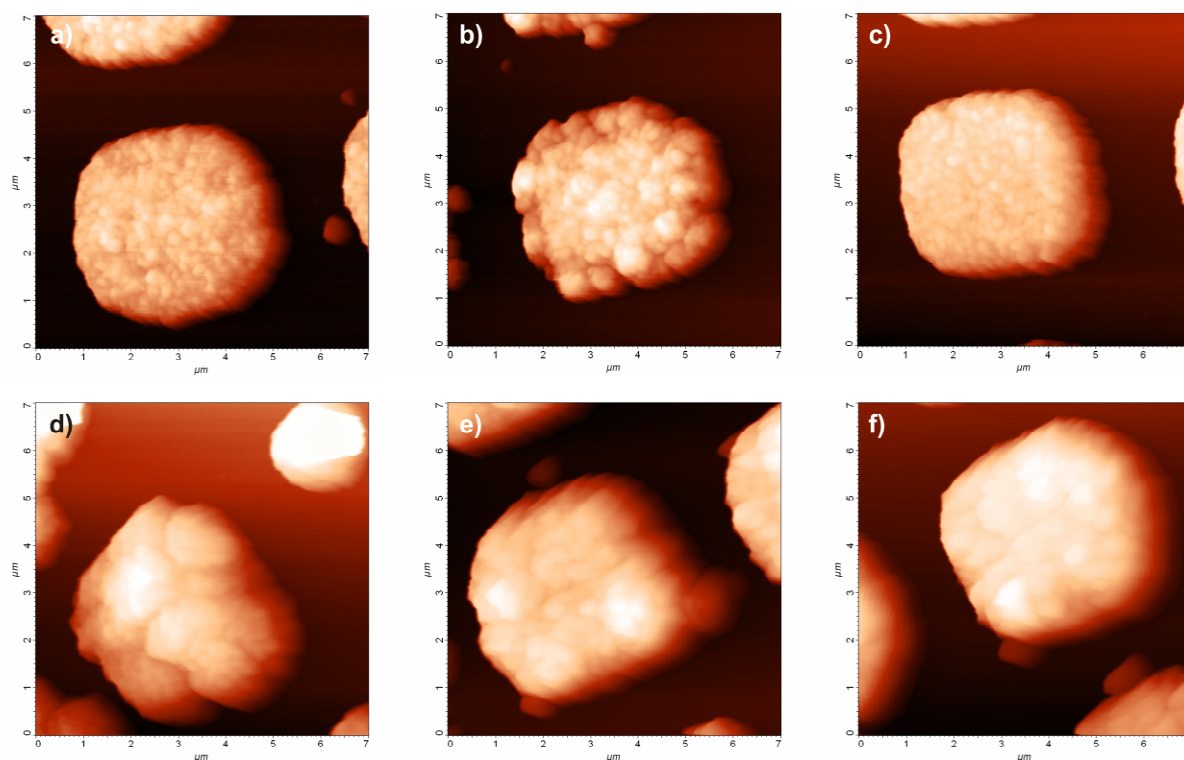


Abbildung 24: AFM-Aufnahmen von ELD-Substraten bestempelt mit MEE-NP a) TerPy2 (EtOH), b) TerPy3 (EtOH), c) BPTA (EtOH), d) BiPy1 (THF), e) TerNH₂3 (THF), f) TerPy1 (THF).

Die Abscheidungen der mit Citrat-NP bestempelten Substrate hingegen führen nur in einem Fall zu wohldefinierten Strukturen (Abbildung 25b), wogegen in den anderen beiden Fällen offenbar nur sehr wenige Wachstumskeime vorhanden sind und die Strukturen so keine

definierten Formen mehr annehmen. Prinzipiell lässt sich sagen, dass keine klaren Kanten vorhanden sind, was sich durch den Wachstumsprozess erklären lässt. Das Gold wächst naturgemäß nicht nur in zwei, sondern in drei Dimensionen, wodurch die Schicht also nicht nur dicker/höher wird, sondern sich auch eine Verbreiterung der Strukturen ergibt und die Kanten diffuser werden.

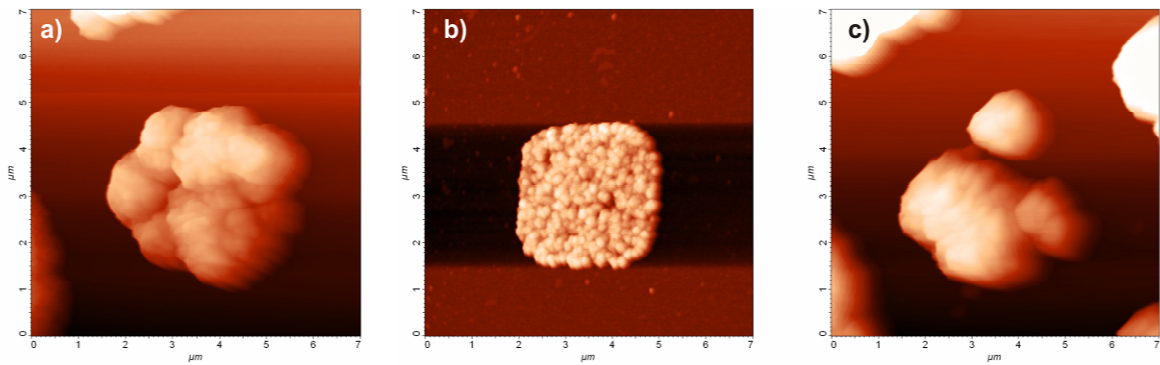


Abbildung 25: AFM-Aufnahmen von ELD-Substraten bestempelt mit Citrat-NP a) BPTA (EtOH), b) BiPy1 (THF), c) TerPy2 (THF).

Die Schichtdicken der abgeschiedenen Quadrate betragen 400 bis 800 nm für MEE-NP und 120 bis 400 nm für Citrat-NP.

Mit Hilfe des erfolgreich getesteten Goldbades aus Natriumgoldsulfit und Hydroxylamin, sowie der MEE-Nanopartikel sollte nun ein potentielles Transistormuster auf den geeigneten SAMs gestempelt und darauf Gold abgeschieden werden. Dieser besteht aus 20 Zuleitungen und einem Feld mit interdigitierenden Strukturen. Abbildung 26 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines durch μ CP mit anschließendem Ätzen hergestellten Transistorfeldes.

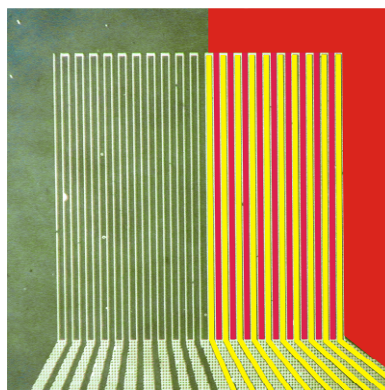


Abbildung 26: Lichtmikroskopische Aufnahme des verwendeten Transistorfeldes mit eingefärbter *Source*- (rot) und *Drain*-(gelb) Elektrode.

Bei einem durch ELD hergestellten Transistor fungiert das Goldsubstrat als *Gate*-Elektrode, der SAM als Isolator und Halbleiter (durch den aliphatischen und aromatischen Teil) und die aufgetragenen Goldkontakte als *Source*- und *Drain*-Elektroden. Mithilfe der Nanopartikel konnten Elektroden mit einer Schichtdicke von etwa 250 nm erhalten werden. Die Kanallänge, durch welche die Elektronen zwischen *Source* und *Drain* fließen, beträgt 10 μm . Theoretisch sind aber auch andere Längen (abhängig vom Stempelmuster) möglich.

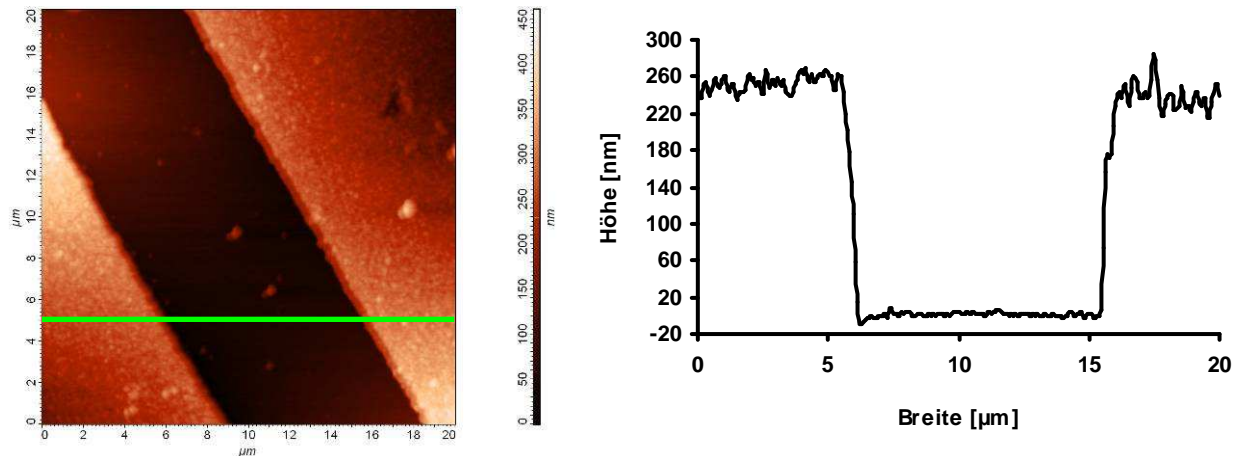


Abbildung 27: links: AFM-Aufnahme eines Kanals im Transistorfeld, rechts: Querschnitt entlang des Kanals.
Hergestellt durch ELD auf MEE-NP auf TerPy1 (THF).

Werden *Source* und *Drain* mittels eines Widerstandsmessgerätes kontaktiert und anschließend *Source* (oder *Drain*) und *Gate*, so lässt sich feststellen, dass sämtliche hergestellten Transistoren Kurzschlüsse aufweisen, da die erhaltenen Widerstände in beiden Fällen nahe Null sind. Würden die Kurzschlüsse sich ausschließlich in den Kanälen befinden, so müsste der Widerstand zwischen *Source* und *Drain* gegen Null gehen, derjenige zwischen *Source* und *Gate* aber um einige Zehnerpotenzen höher liegen. Gleiche Widerstände bedeuten also, dass die Kurzschlüsse sich zwischen den Goldkontakten und dem Substrat befinden. Es kann allerdings nicht festgestellt werden, wie viele Kurzschlüsse vorhanden sind. Es könnte sich somit um einen einzigen oder um mehrere handeln. Da der Stempel rechteckig ausgeschnitten wird und somit sämtliche die Strukturen umgebenden Bereiche als *Source*-Elektrode dienen (vgl. Abbildung 26), ist die Kurzschlußwahrscheinlichkeit höher, als würde man lediglich das Transistorfeld aus dem Stempel schneiden und diesen benutzen.

Um zu verstehen, an welchem Punkt der Fabrikation die Kurzschlüsse auftreten, wurden über *conductive probe AFM* die Strom-Spannungs-Charakteristiken der unterschiedlichen Schichtsysteme in diesem Prozess aufgenommen. Die Aufnahmen wurden von *Markos*

Paradinas aus der Gruppe von *Dr. Carmen Ocal* am *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB) des *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) angefertigt. Für diese Messungen wurde ausschließlich mit MEE-Nanopartikeln gearbeitet. Abbildung 28 verdeutlicht den Sachverhalt. Zwischen AFM-Spitze und Goldsubstrat wird eine variierende Spannung angelegt und die daraus resultierenden Ströme erhalten.

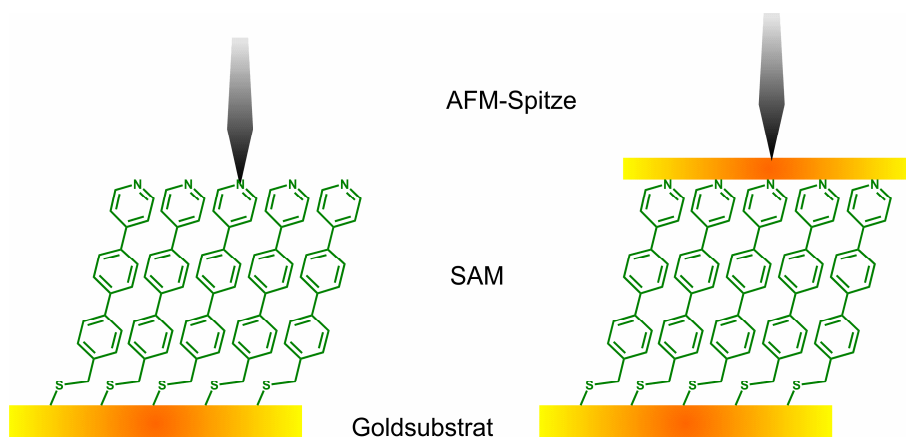


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven, links: SAM ohne Goldkontakte, rechts: SAM mit Goldkontakt.

Abbildung 29 zeigt die Strom-Spannungskurven derjenigen SAMs auf Gold (vgl. Abbildung 28 links), welche bei der ELD die besten Resultate lieferte.

Da alle diese Moleküle unsymmetrisch aufgebaut sind, sind die Kurven zwar in ihrer Form annähernd symmetrisch, ihr Ursprung liegt aber nicht bei (0;0). Zur Berechnung des Ursprungs werden die Messkurven zunächst mit einem Polynom 6. Grades angefitet (Abbildung 30) und anschließend die 1. Ableitung errechnet. Mit deren Hilfe kann der Wert des Ursprungs (entspricht dem Wendepunkt) bestimmt werden, welche in Tabelle 7 gelistet sind.

Tabelle 7: Aus der 1. Ableitung erhaltene Ursprünge der Strom-Spannungs-Kurven der reinen SAMs auf Gold.

Molekül	Ursprung [V]
BiPy1	0.27
TerPy1	0.08
TerPy2	0.05
TerPy3	0.22
TerNH ₂ 3	0.22
BPTA	0.24

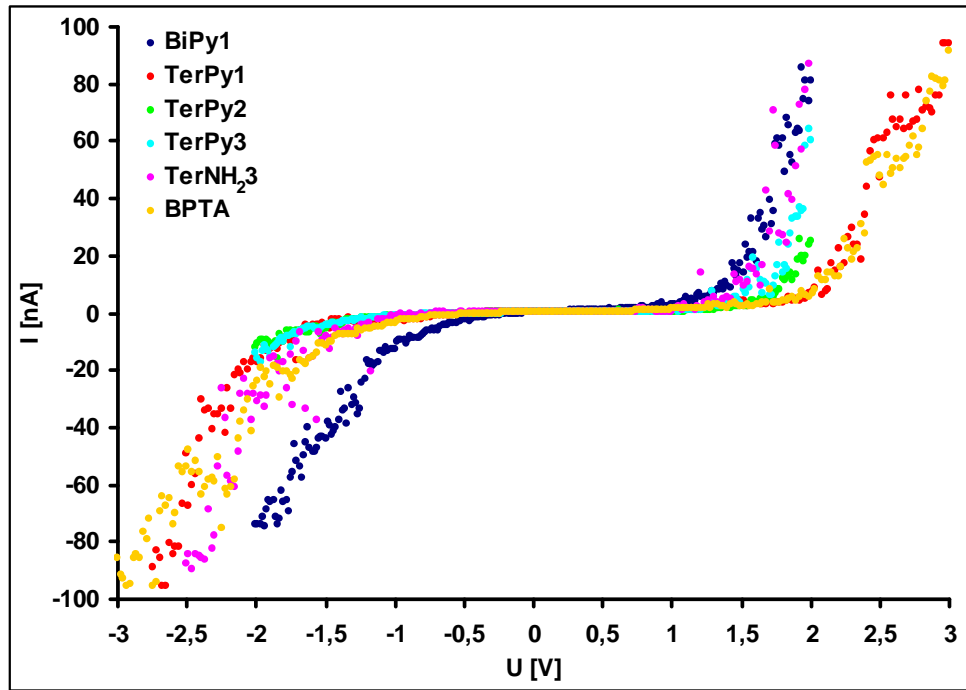


Abbildung 29: Strom-Spannungs-Charakteristiken der SAMs auf Gold.

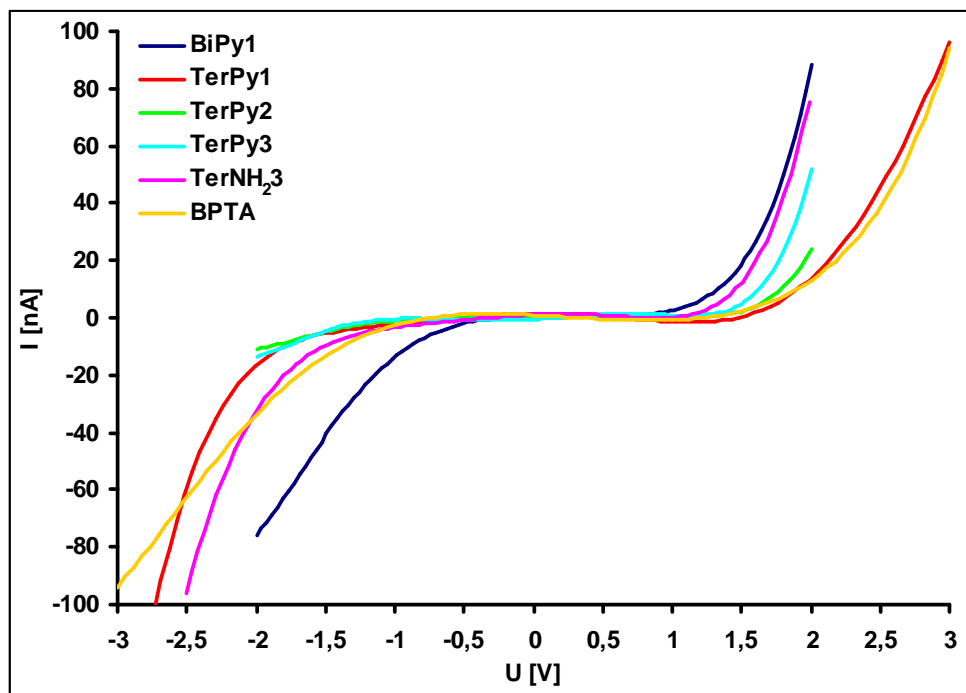


Abbildung 30: Fit der Kurven aus Abbildung 29 mit Polynomen 6. Grades.

Die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven von SAMs, auf welchen Goldkontakte abgeschieden wurden (vgl. Abbildung 28 rechts) gestaltet sich wesentlich schwieriger, da bei den üblichen Abscheidungszeiten lediglich ohmsches Verhalten zu sehen ist, was auf Kurzschlüsse (wie beim Abscheiden des Transistormusters) zwischen den Kontakten und dem

Goldsubstrat schließen lässt. Um zu klären, was die Ursachen dafür sind, wurden verschiedene Parameter variiert.

Zunächst wurde die Abscheidungszeit von 15 auf sieben Minuten verkürzt, um eine geringere Dicke der Kontakte zu erreichen. Es wäre möglich, dass sich bei der Abscheidung bildende Goldkristallite durch den SAM zum Goldsubstrat hin wachsen und so die Kurzschlüsse verursachen. Um die auch bei kurzer Abscheidungszeit möglicherweise auftretenden großen Kristallite zu unterbinden, wurde bei einer zweiten Probe dem Bad der bereits erfolgreich getestete Kristallisationshemmer Polyvinylalkohol (vgl. Abbildung 21) zugesetzt. Die Abscheidungszeit erhöhte sich dabei auf 30 Minuten und, durch ein Lichtmikroskop betrachtet, schien die Dicke der Strukturen etwa gleich derer, die mit einer Abscheidungszeit von sieben Minuten ohne Kristallisationshemmer erreicht wurden. Da nicht nur das Wachstum der Kristallite für Kurzschlüsse verantwortlich sein kann, sondern auch der Druckprozess der Nanopartikel, wurde je ein SAM-beschichtetes Substrat in die Nanopartikellösung gedippt, bzw. damit bestempelt. So kann untersucht werden, ob die Kurzschlüsse eventuell durch den beim Stempeln angewandten Druck erzeugt wurden, indem z.B. der SAM geschädigt oder die Partikel durch den SAM gedrückt wurden. Sämtliche Proben, auf denen Gold abgeschieden wurde, zeigten Kurzschlüsse. Dies legt nahe, dass tatsächlich das Kristallwachstum für die Kurzschlüsse verantwortlich ist. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass die Probe mit gestempelten Nanopartikeln keine Kurzschlüsse aufweist, der Stempelprozess also zerstörungsfrei ablaufen scheint. Abbildung 31 zeigt die Strom-Spannungskurven des System Gold-SAM-Goldnanopartikel. Die Proben wurden durch Dippen der SAM-beschichteten Substrate in die Nanopartikellösung erhalten.

Mit diesen Kurven wurde analog der SAM-Gold-Kurven verfahren. Die Polynome 6. Grades sind in Abbildung 32 zu sehen.

Deutlich erkennbar sind die größtenteils um bis zu 10fach niedrigeren Ströme, als bei Messungen des Gold-SAM-Systems. Lediglich bei zwei Proben liegen die Ströme im Bereich der Messungen des reinen SAM (der Übersichtlichkeit halber sind diese Kurven in einem separaten Diagramm aufgetragen). Eine zufriedenstellende Erklärung konnte dafür nicht gefunden werden. Es wurden auch hier die Ursprünge durch Ableiten der Polynome erhalten.

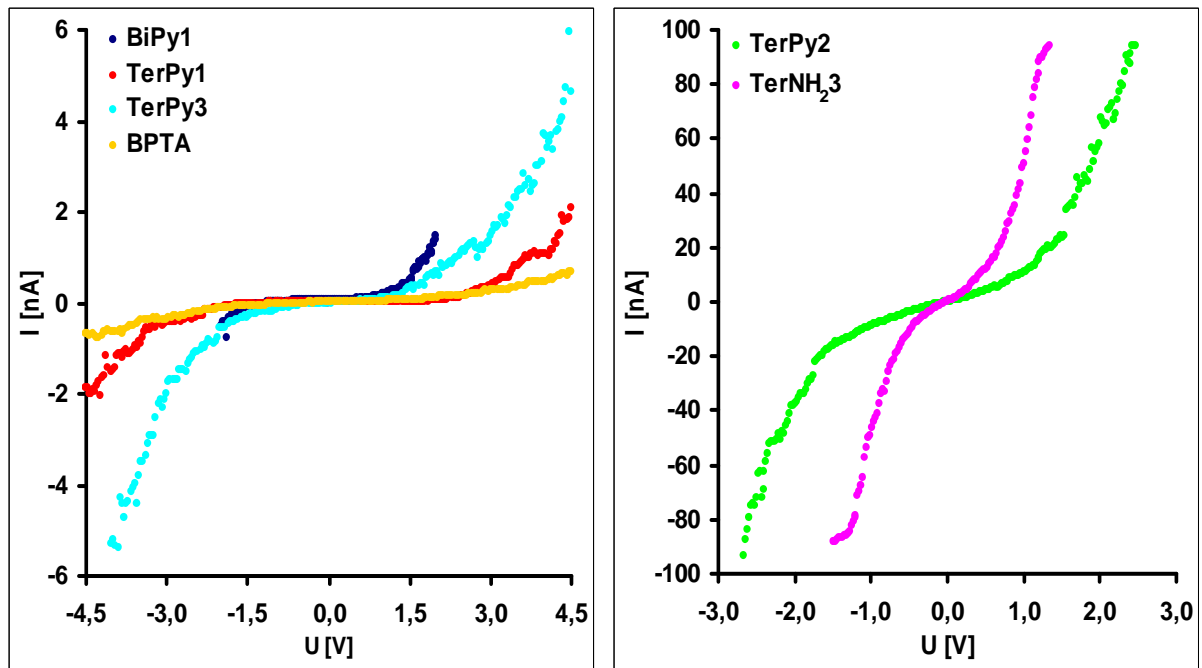


Abbildung 31: Strom-Spannungs-Charakteristiken der Nanopartikel-SAM-Gold-Anordnungen.

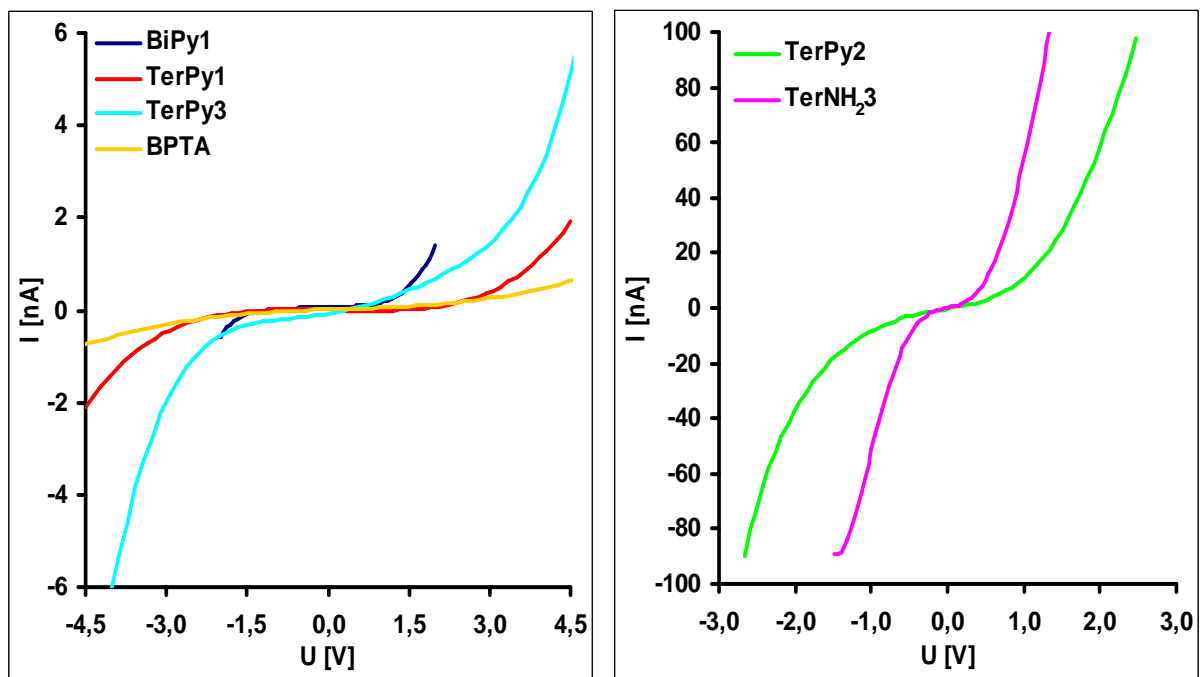


Abbildung 32: Fit der Kurven aus Abbildung 31 mit Polynomen 6. Grades.

Tabelle 8: Aus der 1. Ableitung erhaltene Ursprünge der Strom-Spannungs-Kurven der Nanopartikel-SAM-Gold-Anordnungen.

Molekül	Ursprung [V]
BiPy1	0.27
TerPy1	0.14
TerPy2	-0.03
TerPy3	0.37
TerNH ₂ 3	0.00
BPTA	0.38

Da das System Gold-SAM-Goldnanopartikel in sich symmetrischer (in Bezug auf den Molekülmittelpunkt) ist als Gold-SAM, sollten sich die Ursprünge nun näher an 0 befinden. Dies ist lediglich bei den beiden Proben der Fall, die Ströme bis 100 nA aufweisen. Auch hier konnte keine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden.

Im Rahmen dieser Arbeiten reichte die Zeit nicht mehr aus, den Abscheidungsprozess in sofern zu optimieren, dass keine Kurzschlüsse zwischen aufgetragenen Goldkontakten und dem Substrat mehr zustande kamen. Ebenfalls war keine Zeit mehr, die Strom-Spannungs-Charakteristiken zu wiederholen, da diese Messungen zum einen extern durchgeführt wurden und zum anderen sehr aufwändig waren.

2.3.5 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

In der Mikrofabrikation hat die chemische Gasphasenabscheidung (engl: *chemical vapour deposition*, CVD) an Bedeutung gewonnen, da sie ohne Abscheidungsbad auskommt, was immer mit der potentiellen Verunreinigung der Oberfläche einhergehen kann. Auch bei dieser Methode wurden die katalysierenden Nanopartikel strukturiert durch μ CP auf die Monoschichten (TPMT, TPDMT, TerCOOH, BiCN, BiPy1, BPTA und DiPy2) aufgebracht. Die CVD benötigt eine labile Goldverbindung, welche sich beim Erhitzen oder Bestrahlen in metallisches Gold und flüchtige Nebenprodukte zersetzt. Ein bekanntes System ist Trimethylphosphinogoldmethyl ($((\text{CH}_3)_3\text{PAuCH}_3)$), welches reine Goldschichten bildet. Zusammen mit den vorbereiteten Substraten wird es in eine CVD-Kammer (Abbildung 33, Eigenkonstruktion des Arbeitskreises) gegeben. Diese Kammer (eine Glaskuppel mit Vakuumanschluss) befindet sich auf einer Aluminium-Platte mit PDMS-Dichtung. Die Platte

wiederum ist auf einem Magnetrührer aufgebaut, durch welchen die Arbeitstemperatur (in diesem Fall 75 °C) eingestellt werden kann. Der Precursor liegt in der Kammer etwas erhöht und die Substrate auf der Aluminiumplatte. Im Ölpumpenvakuum geht der Precursor beim Erhitzen in die Gasphase über und adsorbiert an den Nanopartikeln. Dort zerfällt dieser, katalysiert durch die NP, und es wird Gold selektiv abgeschieden.

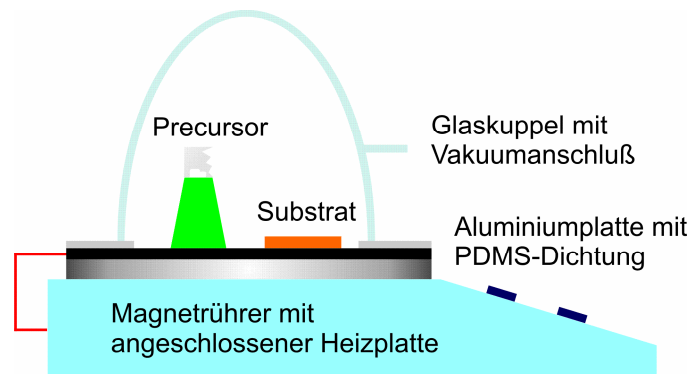


Abbildung 33: Aufbau der CVD-Kammer.

Es konnte mit Gold-Nanopartikeln keine selektive Goldabscheidung beobachtet werden, gleich welcher SAM benutzt wurde, obwohl dieser Prozess rein autokatalytisch ablaufen sollte.

Tabelle 9 gibt einen Überblick über die Ergebnisse dieser Abscheidungen mit den verschiedenen Nanopartikeln und SAMs. In einigen Fällen (bei Tio-NP und MBA-NP) traten teilweise inverse Muster auf (Abbildung 34). D.h, es wird in dem Fall kein Quadrat-Muster, sondern eine Gitterstruktur abgeschieden. Offenbar geschieht dies durch einen Hemmungsmechanismus. Denkbar wäre eine Deposition von Stempelmaterial auf der Substratoberfläche mit anschließender Abscheidung von Gold auf selbiger. Eine weitere Möglichkeit wäre die Blockierung der aktiven Stellen der Nanopartikel durch noch in der Lösung vorhandene Essigsäure, welche beim Herstellungsprozess nicht komplett entfernt werden konnte.

2. Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs

Tabelle 9: Ergebnisse der CVD-Experimente an ausgewählten SAMs unter Verwendung von $((\text{CH}_3)_3\text{P})\text{AuCH}_3$ (das Abscheidungslösungsmittel der SAMs ist in Klammern angegeben, x = keine Abscheidung).

SAM	Citrat-NP	MBA-NP	Tio-NP	MEE-NP	GSH-NP	Pd-NP
1 (EtOH)	x	invers	invers	unselektiv	x	unselektiv
2 (EtOH)	x	x	x	x	x	selektiv
3 (EtOH)	x	x	invers	x	x	selektiv
4 (EtOH)	x	invers	invers	unselektiv	x	selektiv
5 (EtOH)	x	x	x	x	x	selektiv
6 (EtOH)	x	x	x	x	invers	selektiv
7 (EtOH)	x	invers	invers	unselektiv	invers	selektiv
1 (THF)	x	x	x	x	x	selektiv
2 (THF)	x	x	x	x	x	selektiv
3 (THF)	x	x	invers	x	x	x
4 (THF)	x	x	invers	x	x	x
5 (THF)	x	invers	invers	x	x	selektiv
6 (THF)	x	x	invers	x	x	unselektiv
7 (THF)	x	x	x	x	x	x

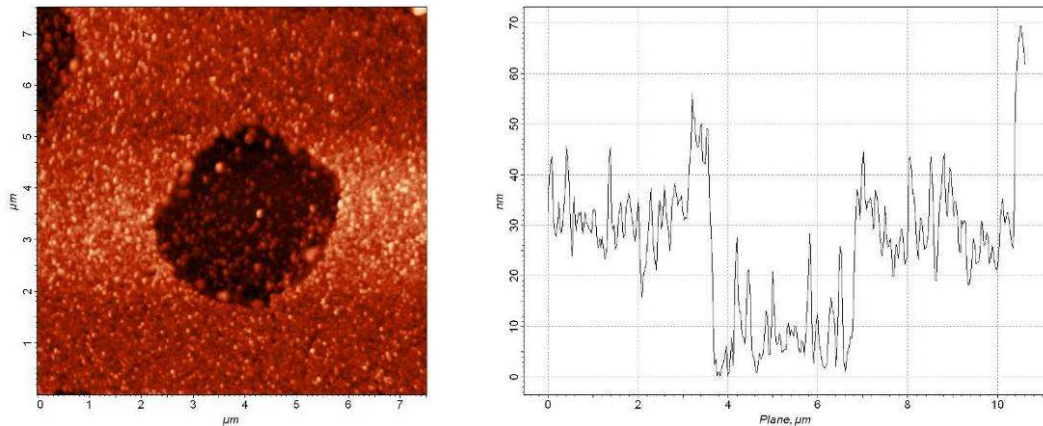


Abbildung 34: AFM-Aufnahme und zugehöriger Querschnitt von durch CVD abgeschiedenem Gold auf DiPy2 (EtOH, GSH-NP).

Bei wenigen Substraten, die mit MEE-Nanopartikeln gestempelt waren, wurde ebenfalls Gold abgeschieden. Auf Substraten mit TPMT, BiCN und DiPy2 (jeweils aus EtOH abgeschieden und mit MEE-Nanopartikeln bestempelt) wurde eine dünne Goldschicht erhalten. Jeweils ein Ausschnitt der drei Substrate ist in Abbildung 35 zu sehen.

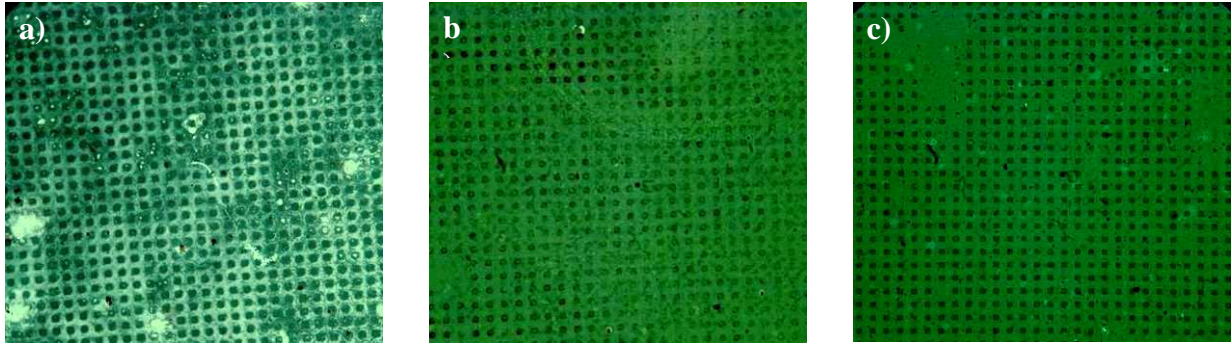


Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahmen der CVD-Substrate mit a) TPMT (EtOH), b) BiCN (EtOH), c) DiPy2 (EtOH), alle mit MEE-NP gestempelt.

Das Muster des Stempels ist hier nur schwach zu erkennen, da auch zwischen den Quadraten Gold abgeschieden wurde. Also verlief die Goldabscheidung bei diesen Substraten nicht selektiv. Die rasterkraftmikroskopische Aufnahme mit DiPy2 (Abbildung 36) zeigt ebenfalls, dass sich Gold sowohl auf den NP, als auch den Zwischenräumen abgeschieden hat. Im Vergleich zu Abbildung 35c sind hier jedoch die Quadrate wesentlich schlechter zu erkennen.

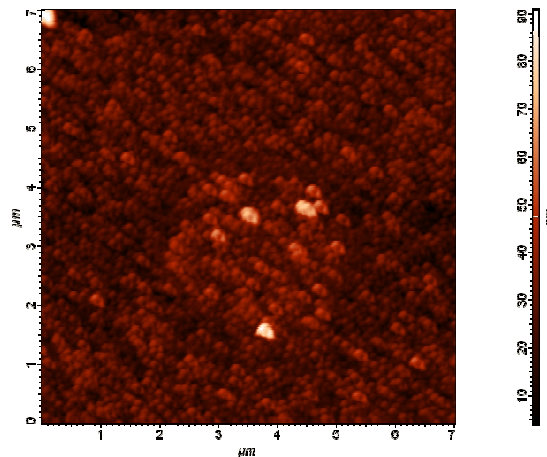


Abbildung 36: AFM-Aufnahme von durch CVD abgeschiedenem Gold auf DiPy2 (EtOH), MEE-NP gestempelt.

Ursache dieses Phänomens könnte sein, dass der Precursor zu leicht zerfällt, so dass die NP als Katalysatoren nicht benötigt werden und sich dadurch auch zwischen den Quadraten Gold abscheidet. Dies müsste aber auch bei allen anderen Nanopartikeln zu beobachten sein. Die unselektive Abscheidung könnte auch mit den unterschiedlichen terminalen Gruppen der SAMs begründet werden. Möglicherweise zerfällt der Precursor auf der terminalen Ammoniumchlorid-Gruppe leichter.

Da die Abscheidung, welche durch Gold-Nanopartikel katalysiert werden sollte, zu keinem Erfolg führte, wurde den aufgeworfenen Fragen bezüglich inversem Muster und Gründen der Unselektivität nicht weiter nachgegangen.

Die einzig selektiven Ergebnisse wurden mit Pd-Nanopartikeln erzielt, welche offenbar die beste katalytische Wirkung bei dieser Art der Goldabscheidung hatten. Beispielhaft sind folgend die Mikroskop- und AFM-Aufnahmen der Substrate mit BPTA (EtOH) und BiPy1 in Abbildung 37 und Abbildung 38 gezeigt.

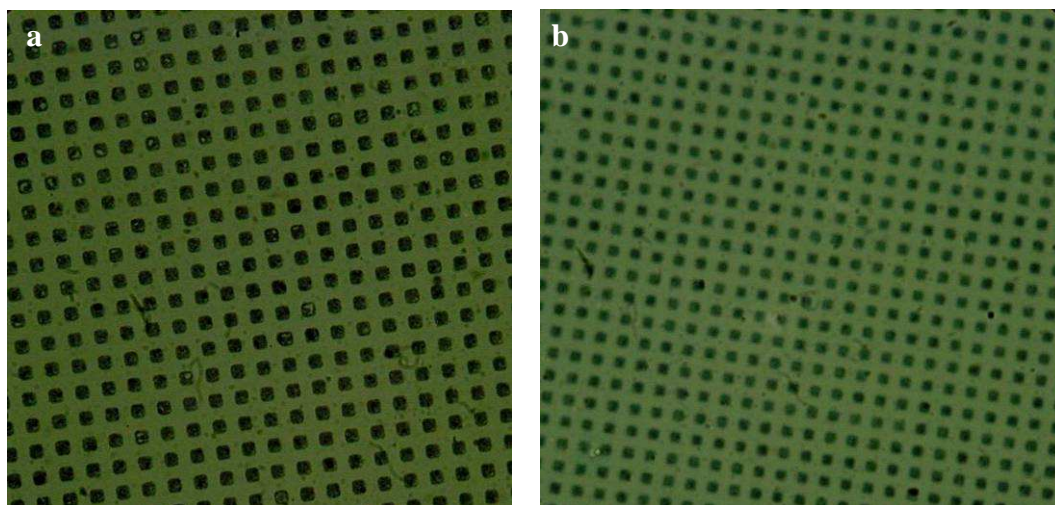


Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahmen der CVD-Substrate mit a) BPTA (EtOH) und b) BiPy1 (THF), beide mit Palladium-Nanopartikel gestempelt.

Durch das Lichtmikroskop betrachtet, sieht die Goldabscheidung sehr selektiv aus. Zwischen den Quadraten sind optisch keine Ablagerungen erkennbar. Bedient man sich aber des Rasterkraftmikroskops (Abbildung 38), stellt man das Gegenteil fest. Zwischen den Substraten wurde Material abgeschieden, was sehr deutlich auf den Querschnitten zu sehen ist. Die erzeugten Goldstrukturen weisen zwar eine hohe Defektfreiheit auf, mit einer mittleren Höhe der Quadrate von 80 (BPTA) bzw. 40 nm (BiPy1), da aber nur Palladium-Nanopartikel überhaupt zur Goldabscheidung führen, wurde dieses Verfahren nicht zur Transistorherstellung verwendet.

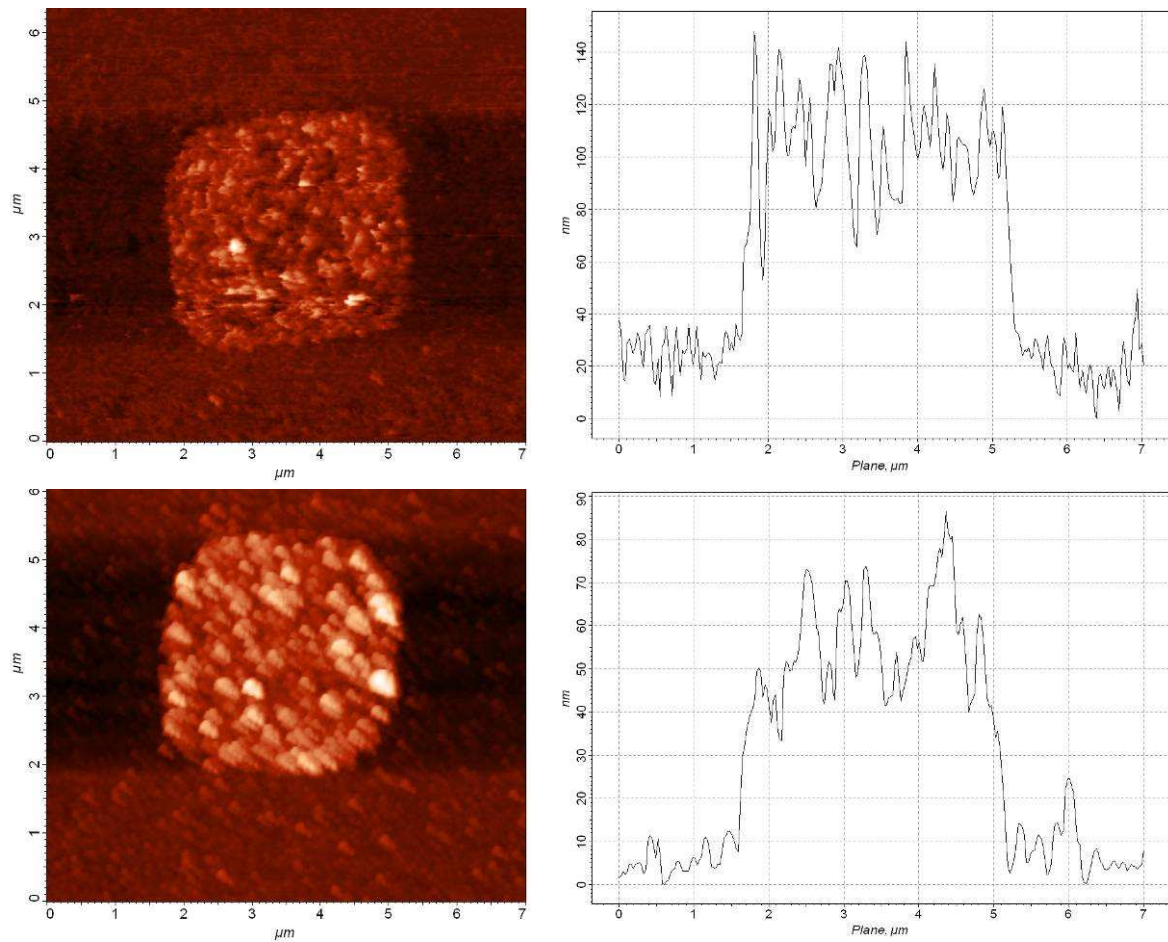


Abbildung 38: AFM-Aufnahme und Querschnitt von durch CVD abgeschiedenen Goldschichten auf a) BPTA (EtOH) und b) BiPy1 (THF), jeweils mit Palladium-Nanopartikel bestempelt.

3 Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

3.1 Einleitung

3.1.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie¹⁵⁹ (CV) ist eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme und gehört in der elektroanalytischen Chemie zu den Methoden der dynamischen Strommessung.¹⁶⁰ Bei dieser potentiodynamischen Meßmethode werden, im Gegensatz zu statischen Potentialmessungen, auch Informationen zur Kinetik und Mechanistik des elektrochemischen Prozesses zugänglich. Aufgrund der hohen Aussagekraft der CV und einem relativ einfachen instrumentellen Aufbau hat sich diese Methode zu einer Standardtechnik innerhalb der experimentellen Elektrochemie entwickelt. Der Anwendungsbereich der CV reicht von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge sowohl in der Organischen als auch Anorganischen Chemie bis hin zu Multielektronentransferprozessen der Makromolekularen Chemie.¹⁶⁰

3.1.1.1 *Instrumenteller Aufbau*

Zur Aufnahme von Cyclovoltammogrammen ist eine so genannte "Drei-Elektroden-Anordnung" erforderlich. Diese besteht aus Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und der Referenzelektrode (RE), die in eine Elektrolytlösung eintauchen. Prinzipiell wird zwischen polarisierbaren und nicht-polarisierbaren Elektroden unterschieden. Bei polarisierbaren Elektroden findet in einem bestimmten Potentialbereich kein Ladungstransfer zwischen Metalloberfläche und Elektrolytlösung statt, weshalb diese Elektroden als Arbeitselektroden verwendet werden. Nicht-polarisierbare Elektroden verändern dagegen ihr Potential auch bei unterschiedlichen Strömen nicht, weshalb sie als Referenzelektroden eingesetzt werden können.¹⁶⁰ Die Elektroden werden mit einem Potentiostaten angesteuert, welcher eine konstante Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode einstellt. Es ist essentiell anzugeben, welche Referenzelektrode für die jeweilige Messung verwendet wurde, um Messergebnisse direkt vergleichen zu können. Abbildung 39 zeigt den schematischen Aufbau zur Messung von Cyclovoltammogrammen.

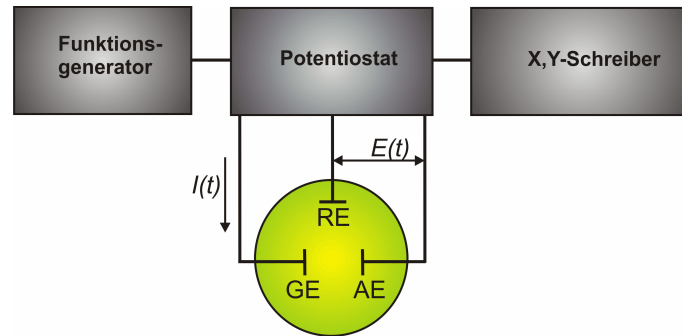


Abbildung 39: Schematischer Aufbau zur Messung von Cyclovoltammogrammen.

3.1.1.2 Abhängigkeit der Stromkurve von Redoxpotential und Konzentration

In der Cyclovoltammetrie wird das Potential der Arbeitselektrode, ausgehend von einem möglichst stromlosen Startpotential, kontinuierlich erhöht und ab einem Umkehrpotential wieder zum Startwert zurückgefahren. Dieser Spannungsvorschub entspricht einer Dreiecksspannung (Abbildung 40) und wird von einem Funktionsgenerator an den Potentiostaten weitergeleitet. Der Potentiostat vergleicht nun fortwährend diesen Sollwert mit der tatsächlichen Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode und lässt über die Gegenelektrode einen Strom fließen, bis der Sollwert erreicht ist. Der Referenzelektrodenstromkreis (Stromkreis zwischen RE und AE) bleibt dabei stromlos.

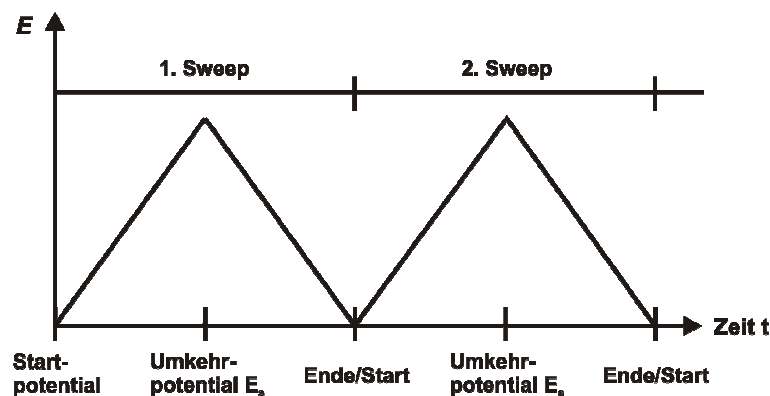
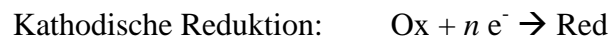
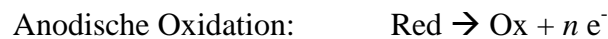


Abbildung 40: Spannungs-Zeitverlauf der Cyclovoltammetrie.

Der Spannungsvorschub (engl.: *sweep rate*) $v = dE/dt$ ist eine der bedeutsamsten Variablen der Cyclovoltammetrie, da über ihn die Zeitskala des Experiments eingestellt wird. Er liegt normalerweise im Bereich von 5 mV/s bis 1 V/s. Zur Aufzeichnung der Strom-Spannungs-Charakteristik wird ein x,y-Schreiber verwendet. Die Spannung wird auf der x-, der Strom auf der y-Achse dargestellt.^{161,162}

Zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Leitfähigkeitssicherung wird dem Elektrolyt ein Leitsalz zugesetzt, da der Massentransport der elektroaktiven Spezies, welche an der Elektrode reduziert bzw. oxidiert wird, ausschließlich durch Diffusion erfolgen soll. In wässrigen Medien werden dazu in der Regel Alkalimetall-Salze (z.B. KCl oder NaClO₄), in organischen Lösungen Tetraalkylammonium-Salze verwendet.

Die maximale Ober- und Untergrenze der Dreiecksspannung wird von der Stabilität des verwendeten Lösungsmittels bestimmt und muss individuell angepasst werden. Der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom wird in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gemessen. Wenn in der Lösung reduzierte Spezies vorhanden sind, findet beim Überschreiten des Redoxpotentials ein Ladungstransfer zur Elektrode statt. Der beim Übersteigen des Oxidationspotentials auftretende Anodenstrom an der Arbeitselektrode resultiert aus der Anwesenheit dieser oxidierbaren Spezies. Umgekehrt tritt bei einer reduzierbaren Spezies bei Erreichen und Unterschreiten des Reduktionspotentials ein Kathodenstrom auf:



Die Höhe des an der Arbeitselektrode gemessenen Stroms hängt von der Konzentration der redoxaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche ab.

Übersteigt das an der Elektrode angelegte Potential E das polarographische Halbstufenpotential des Edukts $E_{1/2}$, sinkt das Konzentrationsverhältnis von Edukt zu Produkt gemäß der *Nernstschen* Gleichung. Unter der Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Form gleich groß sind, gilt das *Nernstsche* Gesetz in folgender Form:¹⁶¹⁻¹⁶³

$$\left(\frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \right)_{x=0} = \exp \left(\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right)$$

c_{Ox} : Konzentration der oxidierten Spezies (mol · L⁻¹)

c_{Red} : Konzentration der reduzierten Spezies (mol · L⁻¹)

n : Stoffmenge (mol)

F : Faraday-Konstante ($F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R : Allgemeine Gaskonstante ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T :	Temperatur (K)
E :	Elektrodenpotential
$E_{1/2}$:	polarographisches Halbstufenpotential

In einer ruhenden Lösung bildet sich an der Oberfläche der Elektrode durch die Umsetzung des Edukts gemäß des 2. *Fickschen* Gesetzes ein Konzentrationsgradient aus. Der Transport von nicht umgesetztem Edukt zur Elektrodenoberfläche erfolgt entlang des Konzentrationsgradienten. Nach dem 1. *Fickschen* Gesetz ist der Stofftransport zur Elektrode proportional dem Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche, so dass auch die Stromdichte i diesem Gradienten proportional ist:

$$-i = n \cdot F \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

I :	Stromdichte ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)
D :	Diffusionskoeffizient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$:	Konzentrationsgradient ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$)

Ein Modell zur Beschreibung der Elektrodengrenzfläche beim Elektronenaustritt umfasst die *Helmholtz*-Schicht und die *Nernstsche* Diffusionsschicht. Die äußere *Helmholtz*-Schicht besteht aus solvatisierten Elektronen, die entlang der Elektrodenoberfläche angeordnet sind, während die *Nernstsche* Diffusionsschicht die lineare Variation der Konzentration zwischen dem Volumen der Lösung und der äußeren *Helmholtz*-Schicht darstellt.¹⁶³ Dieser Zusammenhang ist schematisch in Abbildung 41 dargestellt.

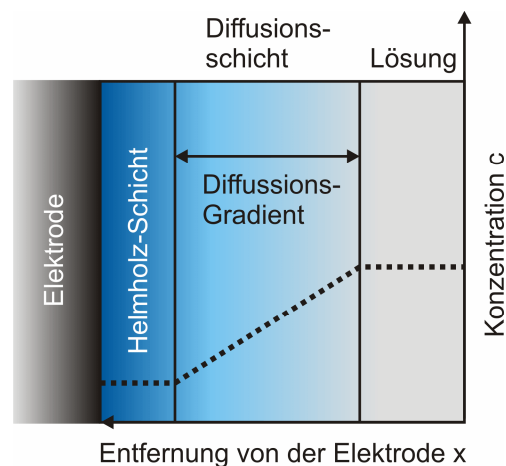


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Doppelschicht an einer Elektrode.

Wird nun im weiteren Verlauf mit fortschreitender Spannung die Oberflächenkonzentration des Edukts Null, erreicht der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche, und somit der resultierende Strom, seinen Maximalwert. Bei weiterem Spannungsvorschub dehnt sich nun nur noch die Diffusionsschicht aus, so dass der Konzentrationsgradient an der Oberfläche wieder kleiner wird und der Strom abnimmt. Man erhält also eine Strom-Spannungskurve, die ein Ansteigen bis auf einen Maximalwert mit anschließendem Abfallen zeigt. Der theoretische Verlauf dieser Strom/Spannungskurve wurde von *Randles* und *Ševčic* in zwei voneinander unabhängigen Arbeiten berechnet.^{164,165} Eine schematische Darstellung eines solchen Cyclovoltammogramms ist in Abbildung 42 gezeigt.

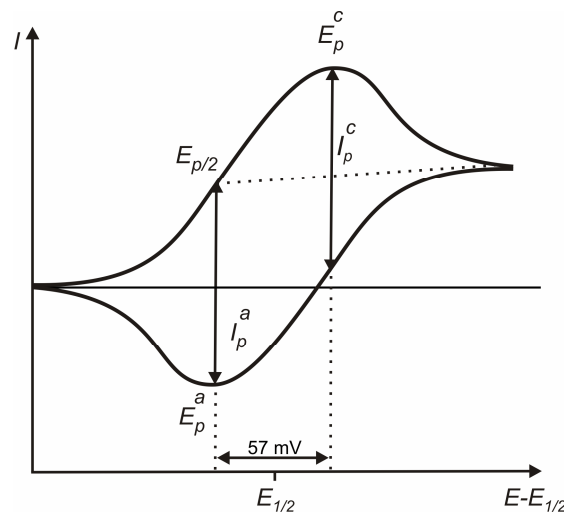


Abbildung 42: Cyclovoltammetrische Kurve für eine reversible kathodische Reduktion des Edukts mit anschließender anodischer Oxidation des Produkts.

E_p^a und E_p^c beschreiben dabei die Peakpotentiale für den Oxidations- und Reduktionsprozess. Aus dem Mittelwert dieser beiden Potentiale ergibt sich das Halbstufenpotential $E_{1/2}$. $E_{p/2}$ ist das Potential, bei dem der Peak seine halbe Höhe erreicht hat. I_p^c und I_p^a sind die Reduktions- und Oxidationsströme und lassen sich im Idealfall aus dem Cyclovoltammogramm bestimmen.

Numerische Berechnungen reversibler, irreversibler und teilreversibler Cyclovoltammogramme mit vorgelagerten Reaktionen wurden von *Nicolson* und *Shain* beschrieben.^{160,166,167} Aufgrund dieser Berechnungen können Kriterien für die Erkennung der Reversibilität aus der Form des Cyclovoltammogramms abgeleitet werden.

Die Peakstromdichten i_p (in Acm^{-2}) ergeben sich nach *Randles* und *Ševčic* für die Oxidation einer reduzierten Spezies (Red) beziehungsweise für die Reduktion einer oxidierten Spezies (Ox) durch folgende Formeln:

$$i_p^a = 0.4463 \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{Red}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Red}}$$

$$i_p^c = -0.4463 \cdot n \cdot F \cdot \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{Ox}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Ox}}$$

n :	Anzahl der im Redoxschritt pro Teilchen umgesetzten Elektronen
D_{Ox} , bzw. D_{Red} :	Diffusionskoeffizient des Edukts (cm^2/s)
v :	Spannungsvorschub (V/cm)
C :	Konzentration des Edukts außerhalb der Diffusionsschicht.

Es ergibt sich durch Zusammenfassen des Terms

$$n \cdot F \cdot \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{für } T = 25 \text{ °C}$$

die in der Literatur häufiger verwendete Form der *Randles-Ševčic* -Gleichung:

$$i_p = (-2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_{\text{Ox}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Ox}}$$

Im Falle einer reversiblen Oxidation ist das Peakpotential E_p der Hinreaktion um $28.5/n$ mV höher als das Halbstufenpotential $E_{1/2}$. Gleichzeitig ist das Potential $E_{p/2}$ bei einer Oxidation um $28.5/n$ mV niedriger. Dies ermöglicht eine Bestimmung von $E_{1/2}$ bereits aus dem Peak der Hinreaktion. Im weiteren Verlauf erreicht die Spannung das vorgegebene Umkehrpotential E_s . Bei einer reversiblen Redoxreaktion erhält man beim Zurückfahren der Spannung einen Strompeak mit umgekehrtem Vorzeichen und gleicher Intensität (d. h., I_p^c und I_p^a sind gleich groß) der aus der Rückreaktion des Produkts resultiert. Bei ausreichend hoher Differenz zwischen Halbstufenpotential und Umschaltpotential besitzen die Peakpotentiale einen Abstand von $57/n$ mV.

Im Fall des irreversiblen Verlaufs ist der Ladungstransfer an der Elektrode stark verlangsamt. Je nach Potential hat entweder die kathodische oder die anodische Durchtrittsreaktion eine messbare Geschwindigkeit. Hier herrscht eine so genannte Durchtrittskontrolle: der Strom wird nur durch die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion kontrolliert. Man spricht

hierbei von einem irreversiblen Prozess, da die Oberflächenkonzentrationen an der Elektrode von der heterogenen Reaktion abhängen. Bei diesen irreversiblen Reaktionen ist die *Nernst*-Gleichung nicht mehr anwendbar, da die gemessenen Potentiale nicht mit den thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen verglichen werden können.

Die Bedingungen der *Nernst*-Gleichung sind beim quasireversiblen Verlauf nur näherungsweise erfüllt. Die beiden Maxima der Peakpaare im Cyclovoltammogramm liegen in diesem Fall um mehr als $57/n$ mV auseinander.

3.1.2 Elektroden 2. Art

Die bei der Cyclovoltammetrie eingesetzten, besonders potentialkonstanten Bezugselektroden sind in der Regel Elektroden 2. Art.¹⁶¹ Hierbei ist das Potential nur indirekt von der Konzentration (Aktivität) der potentialaktiven Ionen abhängig. Als Elektrolyt wird meist die gesättigte Lösung eines schwerlöslichen Salzes des Elektrodenmetalls mit diesem Salz als Bodenkörper verwendet. Das Potential der Elektrode ist abhängig von der Konzentration der Metallionen. Diese hängt über das Löslichkeitsprodukt des Metallsalzes mit der Konzentration des Anions zusammen. Wird diese konstant gehalten, so bleibt auch das Potential konstant. Der Elektrolyt enthält deswegen gleichzeitig ein Alkalisalz in definierter Konzentration, welches das Anion der schwerlöslichen Metallverbindung besitzt. Meist wird eine Elektrolytlösung, die an dem Alkalisalz gesättigt ist, verwendet. Man spricht dann von einer „gesättigten Elektrode“. Daneben gibt es aber auch Elektroden mit löslichen Salzen (Alkali- oder Tetraalkylammoniumverbindungen) in einer Konzentration von 1 M oder 0.1 M im Elektrolyten.

Eine wichtige Bezugselektrode ist die gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode, bei der ein mit AgCl bedeckter Silberdraht in eine gesättigte KCl-Lösung eintaucht (Abbildung 43).

Sollen Elektroden 2. Art in einer Elektrodenanordnung integriert werden, so können sie auf verschiedenste Art und Weise hergestellt werden. Gegenwärtig werden hierzu Techniken wie spezielle Druckverfahren,^{168,169} stromlose Metallabscheidung¹⁶⁹ oder galvanische Abscheidung¹⁷⁰ benutzt.

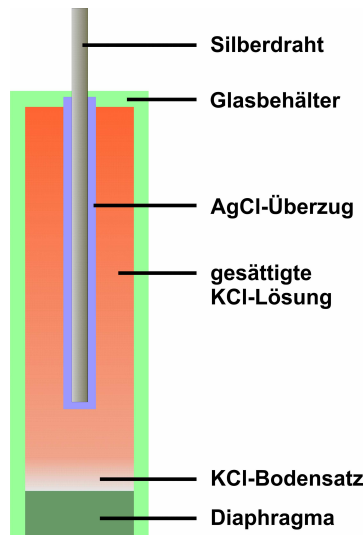


Abbildung 43: Schematischer Aufbau einer Elektrode 2. Art am Beispiel einer gesättigten Silber/Silberchlorid-Elektrode.

3.1.3 Galvanik

Unter Galvanotechnik, oder kurz Galvanik,¹⁷¹ wird im Allgemeinen die elektrochemische Abscheidung von metallischen Niederschlägen (Überzügen) auf Gegenständen verstanden. Dabei wird durch eine Elektrolytlösung, welche Ionen des abzuscheidenden Metalls enthält, Strom geleitet. Die Anode besteht in der Regel aus dem Metall, welches abgeschieden werden soll (z.B. Kupfer, Silber, Blei, Zink), als solche kann aber durchaus auch ein sehr edles Metall, wie Platin, dienen. An der Kathode befindet sich der galvanisch zu beschichtende Gegenstand bzw. Werkstoff. Der elektrische Strom löst nun Metallionen von der Verbrauchselektrode ab (insofern diese aus dem abzuscheidenden Metall besteht: sie wird dann als Opferanode bezeichnet) und lagert sie durch Reduktion auf der Kathode ab. So wird der Gegenstand mit dem Metall beschichtet. Dabei muss die Elektrolytlösung nicht zwangsweise gerührt werden, was jedoch bei Gasentwicklung empfehlenswert ist. Je länger sich die Kathode im Bad befindet, umso dicker wird die abgeschiedene Metallschicht.

Galvanische Bäder können grob in 3 Gruppen eingeteilt werden, wobei der Übergang nicht klar abgegrenzt ist: a) saure (pH-Wert niedriger als 2), b) neutrale (pH-Wert zwischen 2 und 8) und c) alkalische Bäder (pH-Wert höher als 8). Am geläufigsten sind hierbei: a) saure Kupfer- und Chrombäder, b) Nickelbäder und c) cyanidische Bäder diverser Metalle. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die am häufigsten verwendeten Zusammensetzungen der verschiedenen Bäder.

Tabelle 10: Zusammensetzung der gebräuchlichsten galvanischen Bäder.

Badart	Zusammensetzung
Saure Bäder	Chloride oder Sulfate oder Mischungen der beiden, Chromsäure
Neutrale Bäder	Chloride oder Sulfate zusammen mit Borsäure oder Essigsäure
Alkalische Bäder	Cyanidische Lösungen, Pyrophosphate

Zusätzlich werden den Bädern häufig so genannte Glanzbildner¹⁷¹⁻¹⁷⁵ zugesetzt. Als solche dienen Stoffe wie Gelatine, Leim, Hydrochinon, Nelkenöl, Pepton usw. Durch diese Zusätze erhält man feinkristalline, glatte Überzüge, die aber die organischen Stoffe eingeschlossen enthalten.¹⁷⁵ Eine Gruppe dieser Zusätze sind Kolloide. Über die genaue Wirkungsweise kann bis heute nur spekuliert werden,^{172,175} klar ist jedoch, dass sie, wie auch organische Stoffe, als Inhibitoren^{176,177} fungieren, indem sie das Kristallwachstum hemmen und die Überspannung erhöhen. Erwiesen ist, dass die Wirkung dieser Stoffe auf Adsorption beruht.

3.1.4 Kombinatorik

Die kombinatorische Chemie basiert auf den Prinzipien der Natur. Durch Kombination von wenigen Grundbausteinen (Aminosäuren) wurde die gesamte Vielfalt der Natur geschaffen. Über die „kombinatorische“ Erzeugung unzähliger Antikörper wird unser Immunsystem geregelt. In der pharmazeutischen Industrie hat sich die Kombinatorik seit Langem bewährt, dient zum Aufbau von Stoffbibliotheken und ist ideal zur systematischen Entwicklung neuer Synthesemethoden für die Wirkstoffsuche.¹⁷⁸ Entgegen der traditionellen Vorgehensweise, jeweils einzeln definierte Substanzen herzustellen, geht es bei der Kombinatorik um eine gleichzeitige Darstellung einer Vielzahl von chemisch ähnlichen Verbindungen. Anstatt zwei Edukte X und Y zu einem Produkt XY zu verknüpfen, werden mehrere Varianten des Typs X mit mehreren des Typs Y umgesetzt, so dass alle möglichen Kombinationen entstehen. Dieses Verfahren kann parallel in getrennten Gefäßen, oder simultan in einer Mischung erfolgen. Nicht nur in der pharmazeutischen Industrie ist das Anlegen von Stoffbibliotheken sinnvoll. Auch in der anorganischen Chemie ist sie von hohem Interesse. So können beispielsweise Katalysatoren in einem kürzeren Zeitraum entwickelt und optimiert werden.^{179,180} Bei Komplexen mit Salenliganden ist beispielsweise eine große Vielfalt an Liganden, durch die Einführung unterschiedlicher Substituenten, leicht mit den Mitteln der kombinatorischen Chemie zu erreichen.

3.1.5 Salen- und salenartige Komplexe

Salene sind tetradentate, planare Komplexliganden, deren Name sich aus ihren Synthesebauteilen *Salicylaldehyd* und *Ethylendiamin* zusammensetzt. Die Synthese der ersten Salenliganden geht auf *P. Pfeiffer*¹⁸¹ (1933) zurück und ist außerordentlich einfach. In einer Kondensationsreaktion wird aus einem Äquivalent Diamin und zwei Äquivalenten Aldehyd der Ligand synthetisiert (Abbildung 44). Dieser fällt oftmals bereits direkt nach dem Zusammengeben der Edukte aus, spätestens aber nach 3-stündigem Refluxieren in Ethanol mit anschließendem Abkühlen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation meist aus Ethanol.

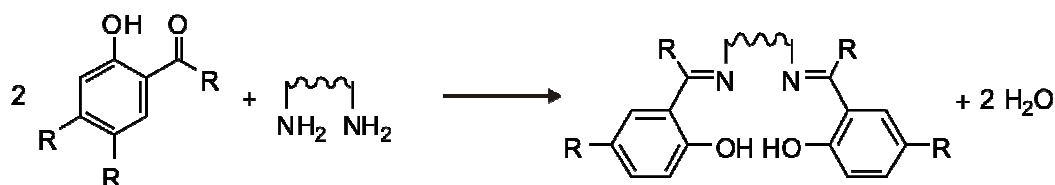


Abbildung 44: Synthese von Salenen und salenartigen Liganden.

Jacobsen stellte Salene ausgehend von Diaminobenzolen und Salicylaldehyden her, die für die Oxidation von einfachen Alkenen dienen können.¹⁸² Ein Vorteil dieser Verbindungen ist die enorme Vielfalt an Substitutionsmöglichkeiten. In *ortho*- und *para*-Stellung zur Hydroxygruppe lassen sich verschiedene Substituenten einfügen. Dies lässt sich durch verschiedene Reaktionen realisieren. Zum einen durch die *Reimer-Tiemann*-Reaktion, bei der allerdings die Ausbeuten relativ gering sind. Ebenso können elektrophile Substitution, *ortho*-Lithiierung oder die *Duff*-Reaktion zu substituierten Salicylaldehyden führen. Wie die Aldehyde, so ist auch die Verbrückung der beiden Iminogruppen variabel. Ebenfalls ist die Substitution am Kohlenstoffatom der Iminogruppe möglich (siehe Abbildung 44). Durch all diese Möglichkeiten lässt sich so eine große Substanzbibliothek synthetisieren.

Die Bildung der Komplexe ist metallabhängig und kann über unterschiedliche Synthesen realisiert werden.

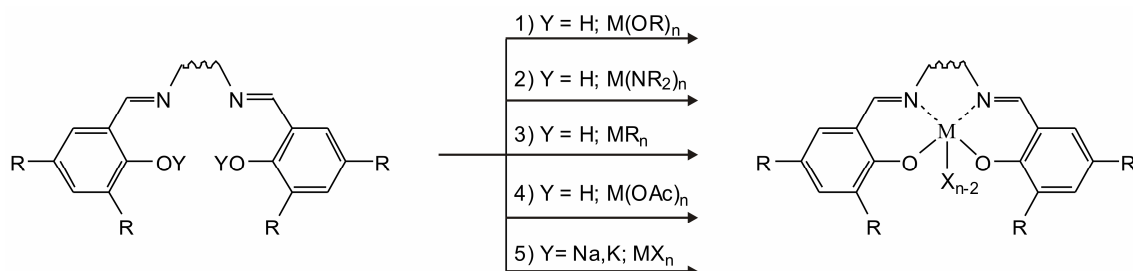


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Komplexbildung von Salenen und salenartigen Liganden.¹⁸³

Um frühe Übergangsmetalle wie Titan oder Zirkonium zu komplexieren, werden deren Alkoxide verwendet, welche kommerziell erhältlich und einfach zu handhaben sind. Die in einer Gleichgewichtsreaktion gebildete Spezies ist oftmals schwer vorherzusagen, da verschiedene Komplexe in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante in unterschiedlichen Konzentrationen gebildet werden können. Durch Einsatz sperriger Gruppen kann das Gleichgewicht soweit verschoben werden, dass nur eine Spezies gebildet wird. Ein Nachteil dieser Komplexe ist ihre hohe Sensitivität gegenüber Wasser. Eine Verbesserung wird erreicht, indem statt der eingesetzten Metallalkoxide die Amide oder Chloride verwendet werden. Die Umsetzung zum gewünschten Komplex erfolgt zügig und selektiv. Zur Komplexierung von Hauptgruppenmetallen wie Aluminium, Gallium oder Indium werden entsprechende metallorganische Verbindungen eingesetzt. Der Komplex wird hier durch direkten Ligandenaustausch erhalten. Übergangsmetalle wie Mangan, Eisen oder Vanadium lassen sich aus ihren Mesitylenyl-Komplexen herstellen. Diese werden aus den Metallhalogeniden durch Umsetzung mit den entsprechenden *Grignard*-Reagenzien erhalten. Um Nickel-, Kupfer- oder Cobalt-Komplexe zu synthetisieren, werden deren Metallacetate mit dem Liganden umgesetzt. Der gewünschte Komplex bildet sich rasch, in einigen Fällen auch ohne das Reaktionsgemisch zum Sieden zu erhitzen. Teilweise ist auch die *in situ*-Synthese¹⁸⁴ möglich, bei der das Metallacetat mit Salicylaldehyd und Diamin zusammengegeben und der gewünschte Komplex erhalten werden kann. Die sauberste Synthesemöglichkeit für Salen-Komplexe ist deutlich aufwändiger als die vorher genannten Reaktionen. Zunächst muss das Salen mit Natrium- oder Kaliumhydrid bei Raumtemperatur in einem koordinierenden Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert werden. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Hydrids wird das Metall als Halogenid zugegeben. Das gebildete Natrium- oder Kaliumhalogenid fällt in THF aus und kann anschließend abfiltriert werden. Vorteilhaft sind die hohe Ausbeute und die Reinheit des Komplexes.

Metall-Salenkomplexe sind außerordentlich vielseitige Katalysatoren für jegliche Arten von Reaktionen. Sie finden Anwendung bei Oxygenierungen,¹⁸⁵ sowie bei homogenen, heterogenen¹⁸⁶ und asymmetrischen¹⁸⁷ Katalysen. Tabelle 11 gibt einen Überblick über katalysierte Reaktionen.

Tabelle 11: Metall-Salen-Komplex-katalysierte Reaktionen im Überblick (nach 186).

Metall	Reaktion	Lit.
Al	konjugierte Addition von Cyaniden an α,β -ungesättigte Imide	188
	<i>Strecker-Reaktion</i> (Addition von HCN an Imine)	189
Co	Epoxidöffnung	190-192
	Hydroxylierung	193
Cr	Epoxidöffnung	194, 195
	Hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion	196
Cu	Alken-Aziridierung	197
Fe	Oxygenierung organischer Sulfide	198
Ir	Asymmetrische Transferhydrogenierung von Acetophenon	199
Mn	Alkenepoxidierung	200-206
	Asymmetrische Sulfidoxidation	206, 207
Ru	Sulfimidation	208
	Cyclopropanierung	209
Ti	Sulfoxidation	210, 211
V	Cyanohydrinsynthese	212
	Asymmetrische Oxidation von Methylphenylsulfid	213
Zn	Addition von Diethylzink an Aldehyde	214
	Alkinaddition an Ketone	215
Zr	<i>Baeyer-Villiger</i> -Oxidation	216

Das wichtigste Metall in dieser Arbeit ist Cobalt. Cobalt besitzt die Fähigkeit Sauerstoff zu binden und zu aktivieren. Cobalt(II)-Komplexe dienen seit 1976 als Modell für den Sauerstofftransport im Organismus,²¹⁷ auch wenn die reversible O₂-Bindung durch Cobalt(II)-Salene schon länger bekannt war.¹⁸⁴ Cobalt(I)-Komplexe sind dagegen sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, haben aber einen entscheidenden Vorteil: Sie sind bifunktional. Das Metallkation ist eine sehr gute Lewis-Säure, während die Sauerstoffatome des Salens als Lewis-Base fungieren.

Von besonderem Interesse sind die Monomere, bei denen ein Cobalt(II)-Komplex in einer *end-on*-Bindung ein Sauerstoffmolekül bindet. Die Stabilisierung dieser Monomere ist schwierig, da die Dimerisierung thermodynamisch begünstigt wird. Deswegen wird die Reaktion bei niedrigen Temperaturen (-170 °C) und in verdünnten Lösungen durchgeführt.

Die Stabilisierung der Monomere kann auch über sterische Abschirmung durch Einfügen einer *tert*-Butylgruppe als Rest R und durch Zugabe eines axialen Liganden erfolgen.

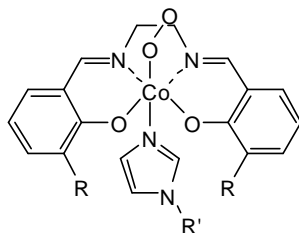


Abbildung 46: Beispiel eines stabilen Monomers.

Diese Eigenschaft der Sauerstoffbindung wird für die präparative Oxidation organischer Verbindungen wie Phenole,²¹⁸ Indole²¹⁹ oder Amine²²⁰ genutzt. Die Oxidation findet über die Komplexierung des Substrates an den Cobalt-Komplex statt.²²¹ Der Sauerstoff wird zunächst wie oben gezeigt *end-on* an das Zentralatom gebunden und führt zum Cobalt(III)-peroxid. Die als Radikal vorliegende organische Verbindung wird nun ebenfalls *end-on* an den Sauerstoff gebunden. Durch Abspalten der Hydroxyspezies des Katalysators wird der Sauerstoff übertragen. Besitzen die Substrate Donoratome, wird die Anbindung des Substrats an Cobalt erleichtert. So werden 2,6-disubstituierte Phenole selektiv von N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-ethyldiamin-cobalt(II)-Komplexen zu den korrespondierenden Benzochinonen oxidiert (Abbildung 47).²¹⁸

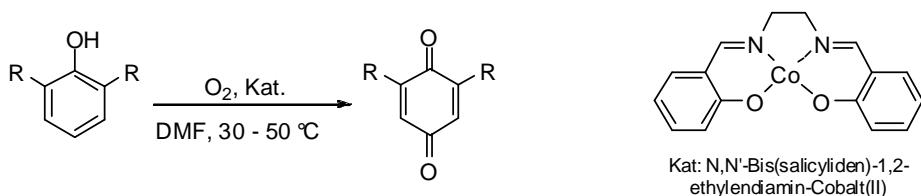


Abbildung 47: Oxidation von 2,6-disubstituierten Phenolen.

Die hohe Ausbeute von bis zu 91% (für R = Methoxy) und die leichte Syntheseführung, im Vergleich zu anderen Oxidationsmitteln wie Bleidioxid, sprechen für den Einsatz der Cobalt-Salen-Komplexe. Da eine große Auswahl an Diaminen kommerziell zur Verfügung steht, können so in Verbindung mit verschiedenen substituierten Salicylaldehyden große Salenbibliotheken hergestellt und mit Hilfe der kombinatorischen Sensorarrays Untersuchungen an ihnen durchgeführt werden.

3.2 Aufgabenstellung

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war, cyclovoltammetrische Mikrosensoren für die Kombinatorik mit Hilfe von Micro-Contact Printing herzustellen. Es sollten dazu Arrays aus 16 Sensorfeldern mit interdigitierenden Arbeits- und Gegenelektroden sowie integrierten Pb/PbHPO₄-Dünnschicht-Referenzelektroden hergestellt werden. Mit diesen Sensorarrays sollte die katalysierte Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butyl- und 2,3,6-Trimethylphenol zum entsprechenden Hydro-/Benzochinon cyclovoltammetrisch untersucht werden, indem die Bildung des elektrochemisch aktiven Produkts verfolgt werden sollte. Die quantitative Messung sollte durch die zeitabhängige Zunahme der Peakintensitäten, aus denen sich die jeweiligen Konzentrationen ableiten lassen, erfolgen. Die gewählte Reaktion sollte mit diversen Cobalt-Salen-Komplexen katalysiert werden, um diese gezielt weiterentwickeln und verbessern zu können. Dazu mussten einige substituierte Salicylaldehyde, Diaminoverbindungen als Brückenmoleküle, sowie die Salenliganden selbst hergestellt werden. Abbildungen 20 und 21 geben einen Überblick der zu verwendenden Moleküle. Einige Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich (blau dargestellt), so dass nicht die komplette Palette synthetisiert werden musste.

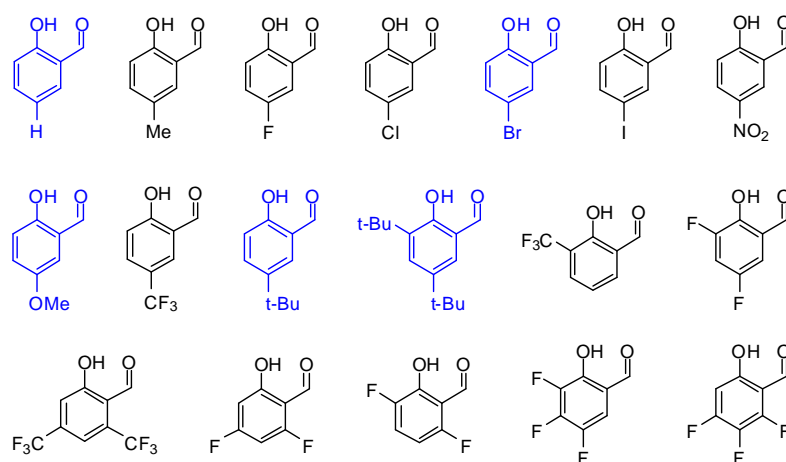


Abbildung 48: Übersicht der verwendeten substituierten Salicylaldehyde (blau: kommerziell erworben).

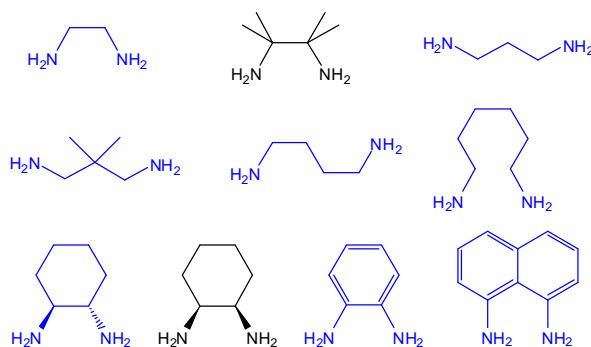


Abbildung 49: Übersicht der verwendeten Diamine (blau: kommerziell erworben).

Zur Untersuchung hinsichtlich der Eignung der herzustellenden Katalysatoren sollten zwei Wege verfolgt werden. Zum einen sollten die Liganden synthetisiert und als Lösung direkt vor der Messung mit einer Cobalt-Salz-Lösung zum Komplex umgesetzt werden, und zum anderen sollte die Herstellung der Komplexe komplett *in situ* erfolgen, d.h. durch Zusammengeben von gelöstem Salicylaldehyd, Brückenmolekül und Cobalt-Salz, ebenfalls direkt vor der Messung.

3.3 Durchführung und Diskussion

Um mit cyclovoltammetrischen Sensoren Katalysatoren im Hinblick auf ihre Wirkungsweise untersuchen zu können, müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Zum einen muss entweder das Produkt oder das Edukt redoxaktiv sein, damit aus der Ab- bzw. Zunahme der entsprechenden Oxidations- und Reduktionspeaks die jeweilige Konzentration bestimmt werden kann. Zudem dürfen sich diese Peaks nicht mit denen des Katalysators überlagern, da sonst keine Auswertung möglich ist. Des Weiteren bedarf es einer einfachen Reaktion, welche katalysiert werden soll, da mit den Sensorarrays weder unter Luftausschluss noch unter erhöhten Temperaturen gearbeitet werden kann. Eine einfache und wohlbekannte Reaktion ist die Cobalt-Salen-katalysierte Oxidation von substituierten Phenolen zu Hydrochinonen, die elektrochemisch zu Benzochinonen umgewandelt werden können. Sowohl das Produkt als auch der Katalysator sind hierbei redoxaktiv.

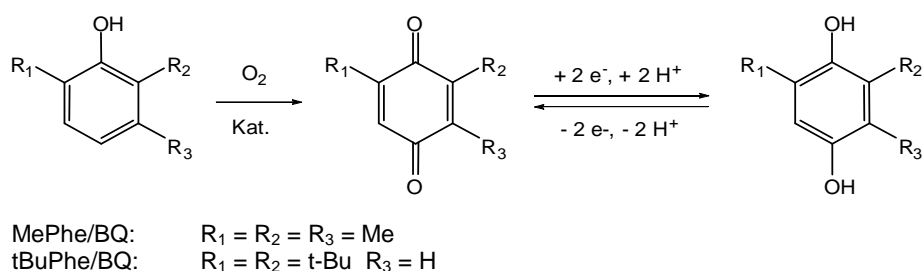


Abbildung 50: Cobalt-Salen-katalysierte Oxidation von substituierten Phenolen zu Hydro- und Benzochinonen.

3.3.1 Herstellung des Sensorarrays

Der CV-Sensor besteht aus 3 Elektroden: den interdigitierenden Arbeits- und Gegenelektroden sowie einer Referenzelektrode. Die elektrochemischen Eigenschaften von Mikrosensoren ändern sich dabei unter Umständen im Vergleich zu denen makroskopischer Elektroden,^{222,223} wenn jedes Molekül mehrfach genutzt werden kann, indem beide Elektroden

in so kleinem Abstand anordnet werden, dass die Moleküle per Diffusion diese mehrfach erreichen können. Dieses so genannte *Redox-Cycling* kann zu einer Signalverstärkung²²⁴ führen und wird umso effizienter, je kleiner der Elektrodenabstand gewählt wird. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wurde ein Abstand von 50 μm gewählt. Dieser sollte hinreichend klein sein, um die oben erwähnte Signalverstärkung zu erhalten. Die beiden Elektroden sind innerhalb eines Kreises von 5 mm Durchmesser interdigitierend angeordnet. Die Referenzelektrode wurde durch Abtrennung eines etwa 2 mm² großen Bereiches von der kreisförmigen Fläche integriert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 51 wiedergegeben.

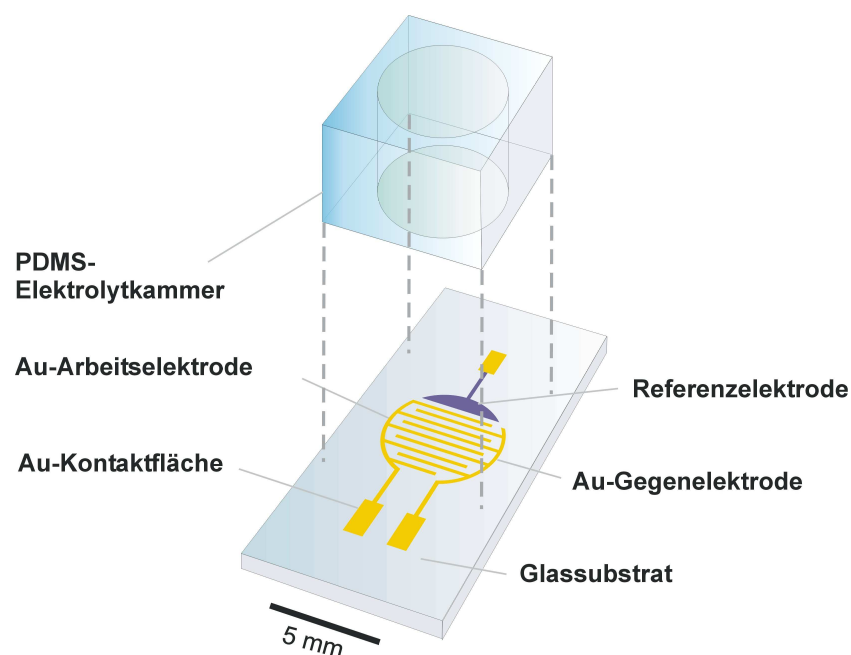


Abbildung 51: Schematischer Aufbau eines CV-Sensors mit zugehöriger Elektrolyt-Kammer.

Das komplette Sensorarray (Abbildung 52) besteht aus 16 dieser Sensoren in einem Raster von 9 mm. Dies entspricht den Maßen einer Mikrotiterplatte. Die Elektroden werden durch Leiterbahnen über Kontaktpads mit der Steuerelektronik verbunden. Die Kontaktpads sind in einem Abstand von 1.27 mm angeordnet, was herkömmlichen Kantensteckverbindern entspricht.

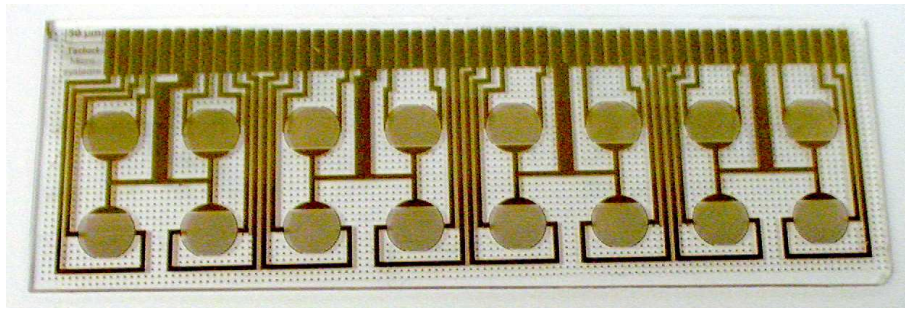


Abbildung 52: CV-Sensorarray aus 16 Drei-Elektroden-Anordnungen.

Zur Herstellung der Sensorarrays³¹ wurden zunächst Goldsubstrate benötigt, für die gereinigte Objektträger (Sodaglas) für die Mikroskopie verwendet wurden. Die Objektträger wurden in einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage zunächst mit einer Schicht Chrom (2 nm) als Haftvermittler und anschließend mit einer Goldschicht (50 nm) bedampft. Die Elektronenstrahlverdampfungsanlage besteht aus einem Rezipienten, in dem sich ein drehbarer Substrathalter sowie eine Dampfquelle befinden. In ihr trifft der Elektronenstrahl auf das abzuscheidende Metall und erwärmt es soweit, dass es in die Gasphase übergeht. Am kalten Substrat scheidet sich das Metall ab.

Um aus den Substraten per μ CP Sensorarrays herzustellen, wird ein Stempel benötigt. Für dessen Herstellung wurden die Strukturen für das Array zunächst mit Corel Draw grafisch erstellt (Abbildung 53) und anschließend mit einem kommerziellen, lasergestützten Photosatzsystem auf Polymerfolien gedruckt und als Photomasken verwendet.

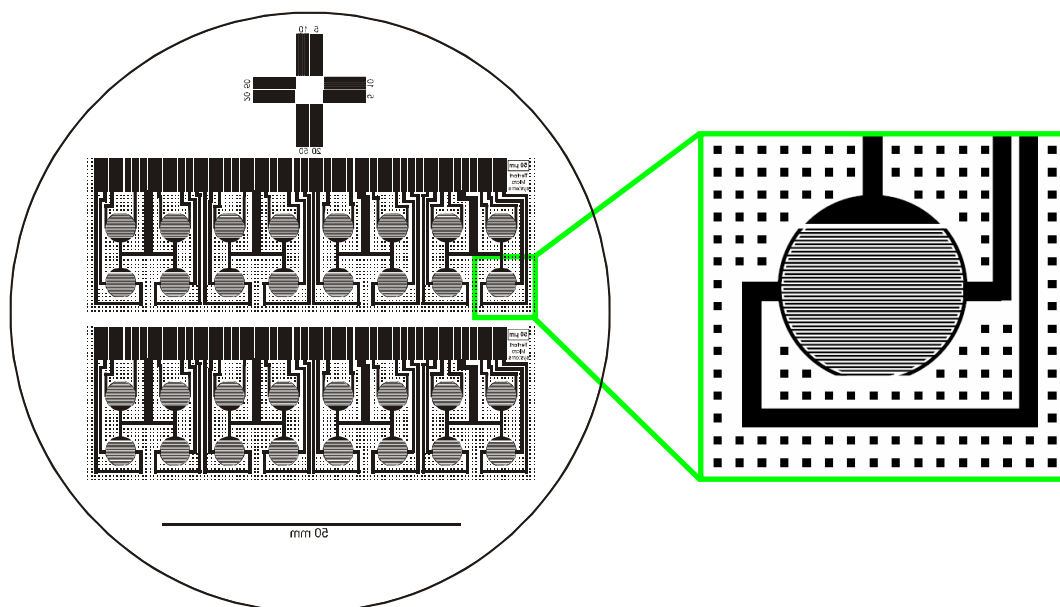


Abbildung 53: Sensorstruktur in Corel Draw gezeichnet, rechts: vergrößerter Ausschnitt eines Sensorfelds.

Die Sensorstrukturen wurden photolithographisch in eine Lackschicht (Resist) auf einen Si-Wafer übertragen. Der Master wurde entwickelt und ein dreidimensionales Profil entstand, welches im weiteren Verlauf als Gußvorlage für die Silikon-Stempel diente. Dazu wurde die PDMS-Präpolymersmischung über den Wafer gegossen und bei 70 °C für 2 Stunden aushärten gelassen. Dabei schrumpft das Elastomer in jeder Dimension um etwa 0.9%, was bei der Erstellung der Struktur beachtet werden muss. Das elastische PDMS wurde vom Master entfernt und der gewünschte Stempel ausgeschnitten. Abbildung 54 zeigt schematisch diese Abläufe.

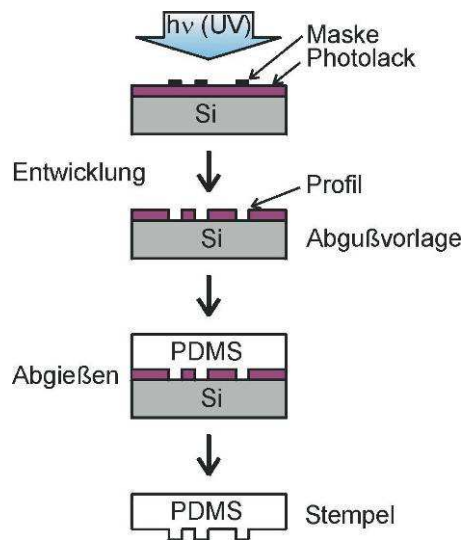
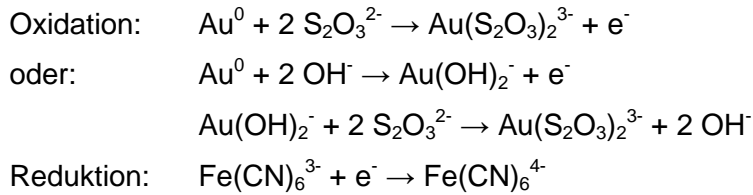


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Stempelherstellung.

Zur Herstellung der Sensorarrays wurden die oben beschriebenen Stempel und Goldsubstrate verwendet. Zur SAM-Bildung diente eine ethanolische Hexadecanthal-Lösung (HDT-Lösung), da mit diesem SAM eine geringe Defektdichte²²⁵ erzielt wird. Vor dem Stempeln mussten die Substrate einmal vollständig mit einem SAM beschichtet werden, da dieser Verunreinigungen verdrängt. Der SAM wurde dann mit den Verunreinigungen in einem H_2 -Plasma entfernt.³² Der Stempel wurde vor dem μ CP in die HDT-Lösung gelegt und anschließend mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Durch Auflegen des Stempels auf das Substrat und dem daraus resultierenden Kontakt mit der Goldoberfläche wurde die Monoschicht lateral strukturiert übertragen. Das Substrat wurde nun in eine von Whitesides *et al.* entwickelte Lösung getaucht, um die nicht mit dem SAM beschichteten Bereiche herauszulösen. Die Ätzlösung setzte sich aus Kaliumhydroxid, Natriumthiosulfat, Kaliumhexacyanoferrat(III) und Kaliumhexacyanoferrat(II) im molaren Verhältnis von 0.85 : 0.1 : 0.01 : 0.001 zusammen.^{29,30}

Die beim Ätzen stattfindende Reaktion kann wie folgt beschrieben werden:



Nach dem μ CP wurden die Anschlußpads der Sensoren mit Gold galvanisch verdickt, um sie für die Kontaktierung mechanisch widerstandsfähiger zu machen. Dazu wurde das kommerziell erhältliche Goldbad Auruna 530 benutzt. Dieses enthält zusätzlich Cobaltionen, wodurch eine härtere Legierung entsteht. Bei 30°C wurde auf dem Sensorarray mit einem Platinnetz als Anode für etwa 20 Minuten Gold abgeschieden. Die Schichtdicke wurde nicht bestimmt.

Da an den Kanten der freigeätzten Strukturen die Chromschicht freilag und es so bei Messungen zu Lokalelementen kommen kann, wurden auch die Sensorfelder galvanisch verdickt. Dazu wurde ebenfalls Auruna 530 und ein Platinnetz als Anode verwendet. Die Abscheidung wurde hier allerdings bei Raumtemperatur und nur für 10 Minuten durchgeführt. AFM-Messungen haben gezeigt, dass die Vergoldung zu einer Verdickung um ca. 30 nm führt (Abbildung 55).

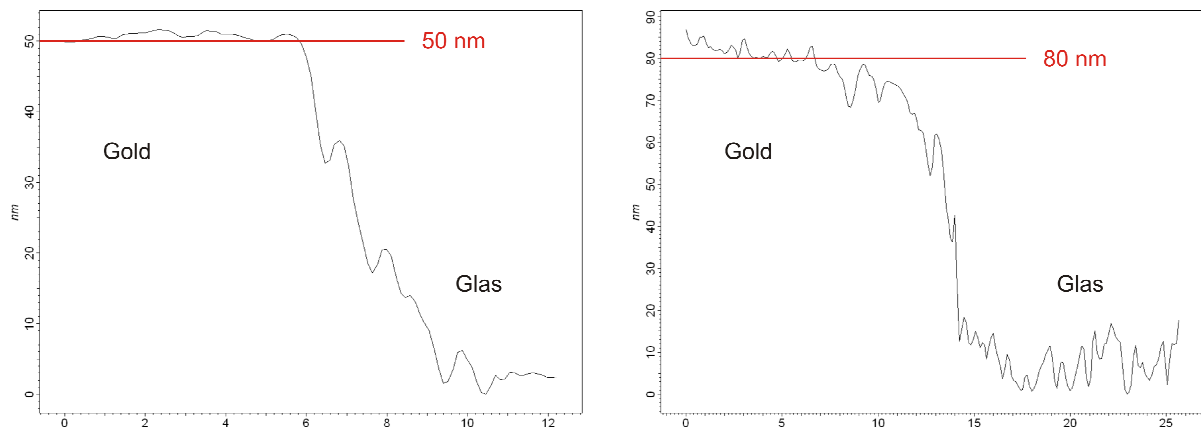


Abbildung 55: Mittels AFM aufgenommene Höhenprofile der geätzten Struktur (links) sowie des zusätzlich aufgalvanisierten Goldes (rechts).

Mit einem Galvanisierungsbad, bestehend aus Blei(II)-carbonat, Tetrafluorborsäure²²⁶ und Gelatine,¹⁶⁹⁻¹⁷⁴ wurde auf der Referenzelektrode eine dunkelgraue, glatte Bleischicht erhalten.

Auf dieser wurde anschließend elektrolytisch Bleihydrogenphosphat abgeschieden, um eine Elektrode zweiter Art zu erhalten.²²⁷

3.3.2 Herstellung der Elektrolytkammer

Die PDMS-Kammern eines kompletten Arrays bestehen aus insgesamt 16 Zylindern in einem Raster von 9 mm und sind dem CV-Array angepasst. Der Durchmesser einer Kammer beträgt 6 mm und ihr Volumen 230 μL . Ein PDMS-Block, der die Kammern enthält, wurde durch Einspritzen der PDMS-Prepolymer-Mischung in eine Polypropylen-Form und anschließendes Aushärten bei 80 °C für 3 Stunden erhalten.

3.3.3 Meßaufbau

Die Elektrolytkammer wird auf das Sensorarray aufgesetzt und mit einer Halterung aus Aluminium fixiert. Diese ist 1 cm dick, um ein Durchbiegen beim Anziehen der Muttern zu verhindern. Über die Löcher in der Deckplatte können die Kammern befüllt werden. Abbildung 56a zeigt die fixierten Kammern auf einem Array sowie den zur Sauerstoffzufuhr benutzten Glastrichter. In Abbildung 56b ist die Halterung zur Kontaktierung des Sensors gezeigt. Sie besteht aus einer Stativklemme aus Aluminium, auf deren untere Backe eine Aluminiumplatte geschraubt wurde. Der aufgesägte Kantensteckverbinder wurde durch doppelseitiges Klebeband an einer Plastikplatte befestigt, um zu verhindern, dass die angelöteten Kabel mit der darüber befindlichen Abdeckplatte, welche an der oberen Klemmenbacke angeschraubt ist, in Kontakt treten können. Das fixierte Array mit den PDMS-Kammern wurde nun auf die waagerecht ausgerichtete Aluminiumplatte gelegt, so dass die Bodenplatte des Fixierrahmens auf der Bodenplatte der Halterung lag. Mithilfe der Flügelschraube konnten die Kontakte fest auf die Kontaktpads des Sensors gedrückt werden. Die angelöteten Kabel sind mit zwei 8-fachen Multiplexern verbunden. Das Abschirmkabel wurde an der oberen Klemmenbacke befestigt.

In Kapitel 4.5.9 sind die zugehörigen Konstruktionszeichnungen zu finden.

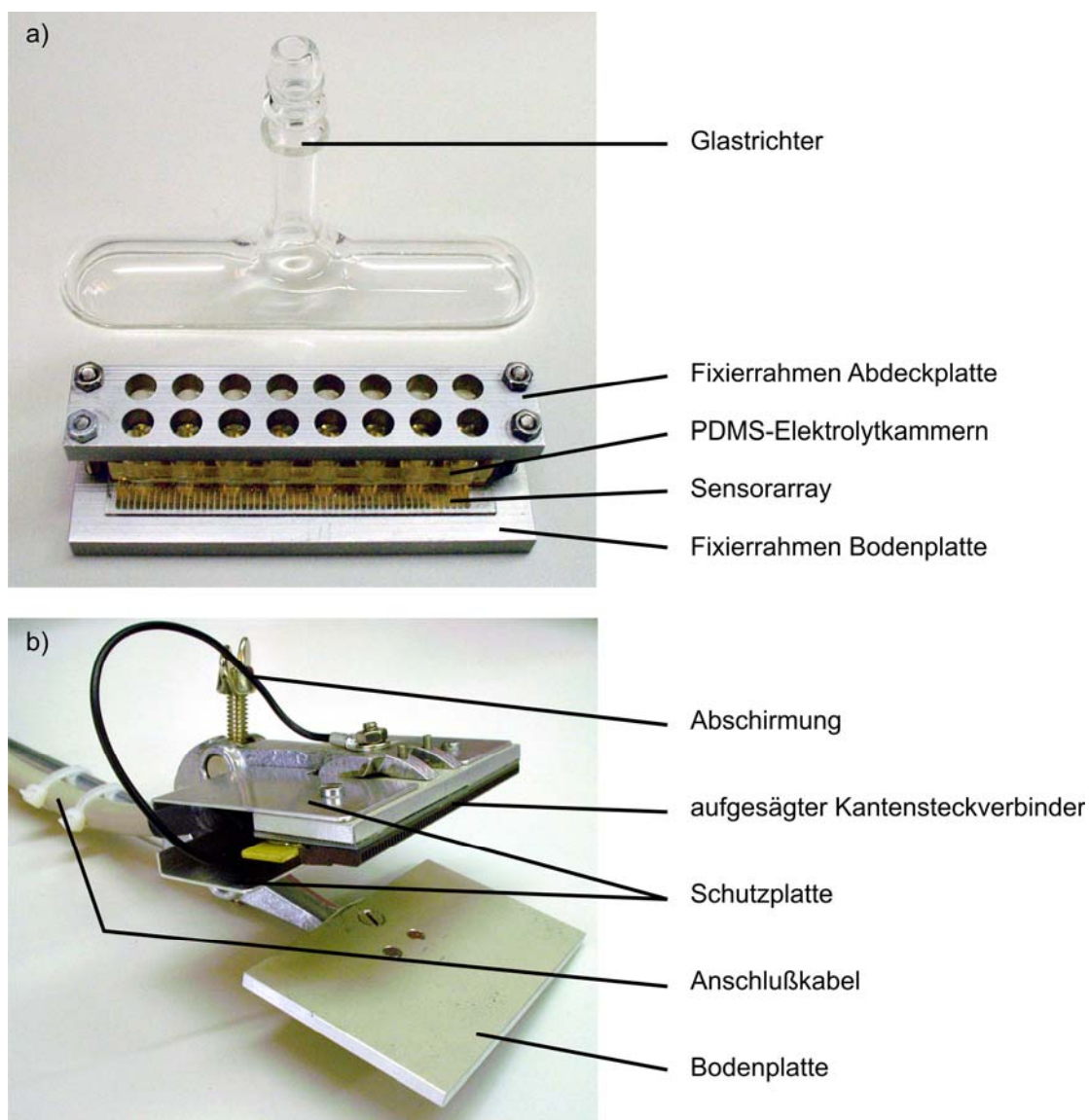


Abbildung 56: a) Sensorarray mit aufgesetztem PDMS-Elektrolytkammerblock, mit Aluminiumhalterung fixiert sowie Glastrichter zur Sauerstoffzufuhr, b) Meßhalterung für fixiertes Sensorarray.

3.3.4 Herstellung der Katalysatoren

Grundbaustein für die von uns benutzten Katalysatoren sind Salene und salenartige Liganden. Diese müssen zunächst hergestellt und später mit einem Metallsalz umgesetzt werden, um so den Katalysator zu bilden.

Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Salenen sind Salicylaldehyde, die verschiedenste Substituenten tragen, sowie Diamine als Brückenmoleküle. Teilweise sind diese kommerziell

erhältlich, mussten aber vielfach, vor allem was die Salicylaldehyde betrifft, synthetisiert werden.

3.3.4.1 Herstellung substituierter Salicylaldehyde

a) durch Reimer-Tiemann-Reaktion

Die Formylierung von *p*-Fluor-, *p*-Chlor- und *p*-Methylphenol wurde durch eine *Reimer-Tiemann*-Reaktion realisiert.

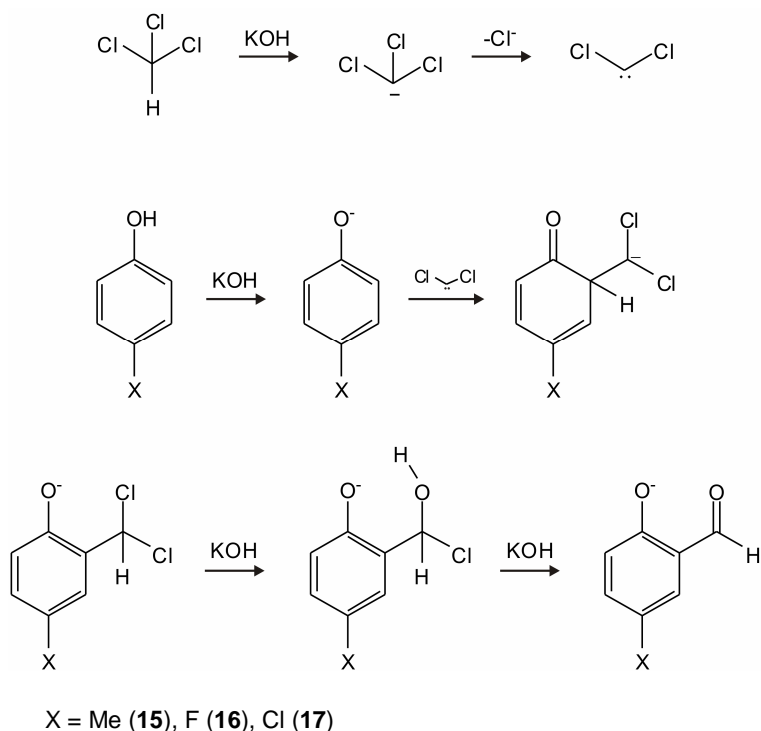


Abbildung 57: Herstellung substituierter *p*-Salicylaldehyde via *Reimer-Tiemann*-Reaktion.

Das eigentliche Reagenz der Formylierung ist Dichlorcarben, welches in einer stark alkalischen Lösung aus Chloroform gebildet wird. Unter diesen Reaktionsbedingungen liegt das Phenol als Phenolat vor. Das Dichlorcarben lagert sich am Phenolat-Anion in ortho-Position an. Nach Protonenwanderung und damit verbundener Rearomatisierung des Primärprodukts wird die Dichlormethylgruppe durch das alkalische Medium verseift. Das Reaktionsgemisch wird angesäuert und das Produkt durch Wasserdampfdestillation und, falls nötig, durch anschließende Sublimation gereinigt. Es wird überwiegend das *ortho*-Formylierungsprodukt erhalten. Die Ausbeuten liegen unter 50%, weshalb die Reaktion heutzutage seltener Anwendung findet.

b) durch elektrophile Substitution

Die direkte Halogenierung von Salicylaldehyd mit Iod lässt sich nicht durchführen, da I_2 ein zu schwaches Elektrophil ist. Hinzu kommt, dass der Aromat durch die funktionellen Gruppen elektronenarm ist. Um die Elektrophilie von Iod zu steigern, kann man zur Reaktion Silber(I)-salze wie Silber(I)-trifluoracetat zugeben. Es entsteht Silberiodid und I_3^+ , welches erheblich reaktiver ist als I_2 , da es zu I_2 und I^+ reagiert. Eine andere Quelle stark elektrophiler Iodatome sind die Interhalogenverbindungen Iodmonochlorid und Iodtrichlorid, wovon erstere zur Herstellung des Iodsalicylaldehyds verwendet wurde.

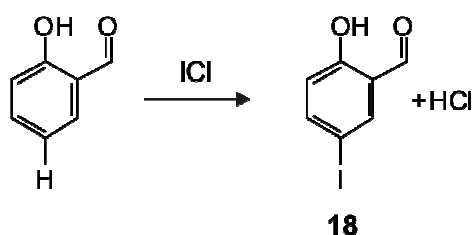


Abbildung 58: Reaktion von Salicylaldehyd mit Iodmonochlorid unter Bildung von *p*-Iodsalicylaldehyd.

Durch den +M-Effekt der Hydroxygruppe entsteht eine verstärkte negative Partialladung am C_5 des Salicylaldehyds. Diese negative Partialladung fördert den elektrophilen Angriff des partiell positiv geladenen Iodatoms. Anschließend wird durch einen nucleophilen Angriff des Chloridions auf das Wasserstoffatom an C_5 das aromatische System unter Abspaltung von HCl zurückgebildet.

Bei der Nitrierung von Aromaten, wirkt das sich aus Salpetersäure bildende Nitroniumion als elektrophile Spezies. Bei Phenolen bilden sich *o*- und *p*-Produkte, wobei das *ortho*-Produkt überwiegt. Wird diese Reaktion mit Salicylaldehyd durchgeführt, so ist bereits eine *ortho*-Position durch die Aldehydgruppe besetzt. Des Weiteren bilden die OH- und die Aldehydgruppe eine starke Wasserstoffbrücke aus, welche die *ortho*-Position weniger attraktiv macht. Es wird somit bei der Nitrierung von Salicylaldehyd überwiegend das *para*-Produkt (in Bezug auf die OH-Gruppe) erhalten.

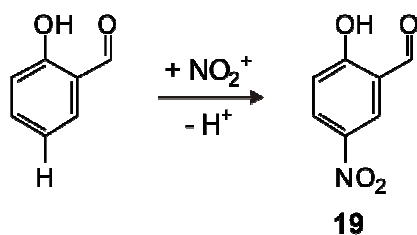


Abbildung 59: Reaktion von Salicylaldehyd mit Nitroniumionen unter Bildung von *p*-Nitrosalicylaldehyd.

c) durch *ortho*-Lithiierung

Zur Herstellung von 2-Hydroxy-5-(trifluoromethyl)benzaldehyd wird zunächst die Hydroxyfunktion als Tetrahydropyran (THP)-Ether in Gegenwart katalytischer Mengen HCl/Dioxan geschützt. Das für die Lithiierung verwendete BuLi liegt in der Regel als Oligomer vor. Durch Zusatz von TMEDA wird es gespalten und der Aromat in *ortho*-Stellung lithiiert. Anschließend erfolgt die Addition an DMF, wobei das Addukt durch Hydrolyse Dimethylamin eliminiert.

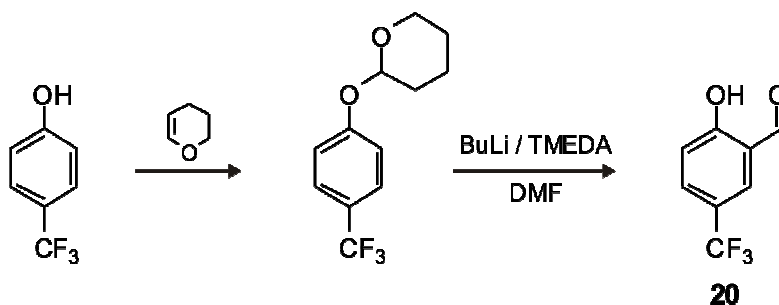


Abbildung 60: THP-Schützung und *ortho*-Lithiierung von *p*-CF₃-Phenol zur Herstellung von 2-Hydroxy-5-(trifluoromethyl)benzaldehyd.

Die Ausbeute sollte etwa 69%²²⁸ betragen. Die erreichte Ausbeute von nur 7% ist demnach viel zu niedrig und nicht zufrieden stellend. Da das Produkt einen Schmelzpunkt von etwa 60 °C aufweist und recht schnell sublimiert, können schon die Aufbewahrung bei Raumtemperatur und das Arbeiten bei hohen Raumtemperaturen im Sommer zu großen Verlusten führen. Wird allerdings vor der Lithiierung ein Proton des Phenols in *ortho*-Stellung durch Brom substituiert und an dieser Stelle anschließend lithiiert, lässt sich **20** in sehr guten Ausbeuten von 77 % herstellen.

Arbeitet man anstatt des THP mit Chlormethylmethylether (MOM-Chlorid, **21**), ergibt sich eine weitere Möglichkeit. Kommerziell erhältliches MOM-Chlorid ist cancerogen, da es immer auch Bis(chlormethyl)ether als Nebenprodukt enthält. Eine von Amato²²⁹ entwickelte Herstellung umgeht dieses Problem. Dimethoxymethan und Acetylchlorid werden unter wasserfreien Bedingungen mit einer katalytischen Menge Methanol versetzt. Es bilden sich Methylacetat und Chlorwasserstoff, welcher mit Dimethoxymethan in einer S_N2-Reaktion zu **21** und Methanol reagiert. Amato gibt die Konzentration der Lösung mit etwa 6 M an.

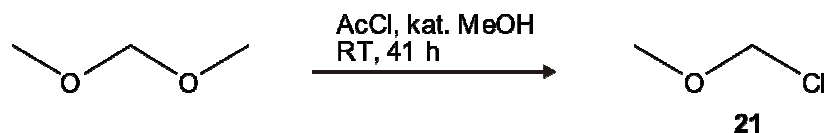
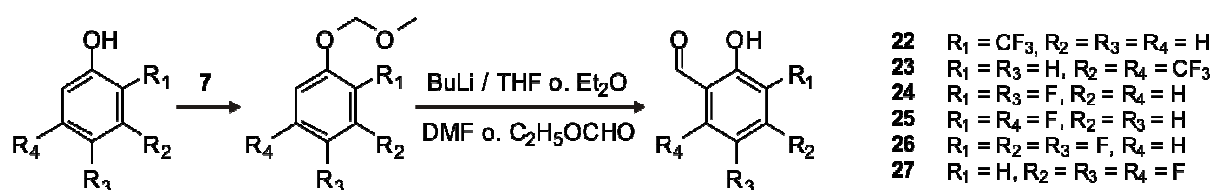


Abbildung 61: Herstellung von Chlormethylmethylether.

Die Hydroxyfunktion wird unter Verwendung von Natriumhydrid mit der MOM-Gruppe geschützt. Anders als bei der Reaktion aus Abbildung 60 wird nun in THF oder Diethylether (Et_2O) statt TMEDA gearbeitet. Wieder wird mit BuLi *ortho*-lithiiert, DMF oder Ethylformiat addiert und hydrolysiert. Die Schutzgruppe wird durch Rühren in Methanol/Essigsäure entfernt.

Abbildung 62: MOM-Schutzung und *ortho*-Lithiierung substituierter Hydroxybenzaldehyde.

Reichte bei der Herstellung von **22** eine Lithiierungszeit von einer Stunde aus, so musste bei allen anderen geschützten Phenolen mindestens zwei, teilweise bis zu sechs Stunden lithiiert werden, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten. **23** konnte auch bei Variation der Lithiierungszeit und Temperatur nicht dargestellt werden.

d) durch Duff-Reaktion

Zur direkten Einführung der Formylgruppe wird sich die Duff-Reaktion²³⁰ zunutze gemacht. Hexamethylentetramin dient hierbei als Quelle der einzuführenden Carbonyl-Gruppe. Die Reaktion findet in Gegenwart von Trifluoressigsäure durch Erhitzen unter Rückfluss statt. Dabei wird das Hexamethylentetramin (Urotropin, HMT) protoniert und ein Iminiumion $[\text{CH}_2\text{NR}_2]^+$ erzeugt, welches den Aromaten in einer elektrophilen Substitutionsreaktion angreift. Durch saure Hydrolyse wird das sich primär bildende Imin in den Aldehyd überführt. Die bei der Herstellung von **28** erreichte Ausbeute von 37% ist im Vergleich zur Literatursausbeute von 79%²³¹ nicht befriedigend.

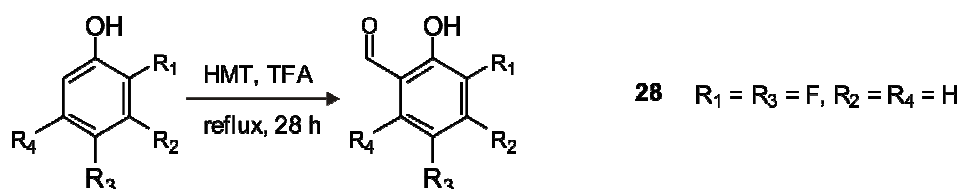


Abbildung 63: Duff-Reaktion substituierter Hydroxybenzaldehyde.

3.3.4.2 Herstellung von 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**42**)

2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan wurde gemäß Literatur²³² mit konz. HCl und Sn-Granalien versetzt und unter Rückfluss reduziert. Anschließend wurde das so entstandene Amin-Hydrochlorid zum Amin umgesetzt. Dieses ist thermisch und im Vakuum sehr instabil, weshalb darauf verzichtet werden sollte, es lange und unter erhöhter Temperatur im Ölpumpenvakuum zu trocknen. Es wurde lediglich eine Ausbeute von 32% (Lit.: 81%²³²) erhalten.

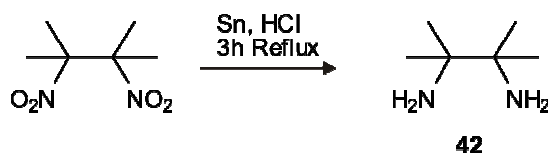


Abbildung 64: Herstellung von 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan aus der entsprechenden Nitro-Verbindung.

3.3.4.3 Isomerentrennung von *cis*- und *trans*-1,2-Diaminocyclohexan²³³

Trans-1,2-Diaminocyclohexan ist kommerziell problemlos erhältlich, wogegen das *cis*-Isomer sehr teuer ist. Dieses sollte deswegen aus einem Gemisch herausgetrennt werden. Dazu wird die unterschiedliche Löslichkeit der Ni(II)-Komplexe zunutze gemacht. Während das gelbe Ni(*cis*-dac)₂Cl₂ (dac = Diaminocyclohexan) in Methanol ausfällt, löst sich das violette *trans*-Produkt sehr gut. Zu einer NiCl₂-Lösung in Methanol wird das Diastereomeren-Gemisch, ebenfalls in Methanol gelöst, langsam zugetropft. Die grüne Lösung wird zunächst violett. Während 20-minütigem Erhitzen bei etwa 40 °C entfärbt sie sich zu einem hellen Blau und Ni(*cis*-dac)₂Cl₂ fällt aus. Wird nach der Vorschrift von Saito²³⁴ gearbeitet, der das racemische Gemisch vorlegt und NiCl₂-Lösung zutropft, färbt sich zwar die Lösung auch violett, es fällt aber nach Erhitzen kein Feststoff aus. Der ausgefallene Nickelkomplex wird mit Schwefelsäure ins Ni(*cis*-dac)₂SO₄ überführt und mit Ethanol ausgefällt. Nach Lösen der Kristalle in 25%iger NaOH-Lösung wird das erhaltene *cis*-1,2-Diaminocyclohexan extrahiert und zur Aufreinigung destilliert.

3.3.4.4 Herstellung der salenartigen Liganden

Die Synthese der Liganden verlief jeweils gleich. Zwei Äquivalente des jeweiligen Salicylaldehyd-Derivats, gelöst in Ethanol, wurden mit einem Äquivalent der Diaminbrücke, ebenfalls in Ethanol gelöst, zusammengegeben und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die beginnende Kondensationsreaktion wurde durch Gelb- oder Orangefärbung der Lösung angezeigt. Spätestens beim Abkühlen nach drei Stunden Sieden fiel der Ligand als gelber bzw. oranger Feststoff aus. Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation in Ethanol.

Diese Art der Herstellung bewährte sich für alle möglichen Kombinationen aus Salicylaldehyd-Derivaten und Diaminbrücken. Lediglich bei der Verwendung von 1,8-Diaminonaphthalin als Brücke konnten die gewünschten Produkte nicht synthetisiert werden. Die Ursachen dafür blieben ungeklärt.

Abbildung 37 gibt einen Überblick über die erhaltenen Liganden sowie deren Benennung.

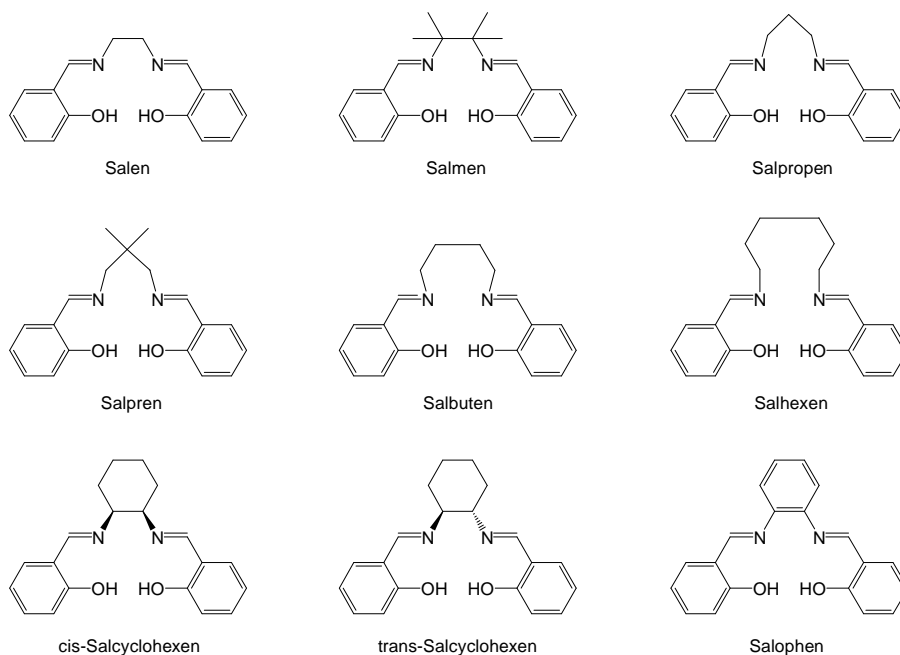


Abbildung 65: Überblick der erhaltenen Liganden, der Übersicht halber ohne Substituenten.

Bevor nun die ersten Katalysagemessungen gemacht werden konnten, mussten zunächst geeignete Reaktionsbedingungen gefunden werden.

3.3.5 Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsbedingungen sollten sowohl mit den Mikrosensorarrays als auch mit dem Material der Kammern (PDMS) kompatibel sein. Dabei wurde zunächst ein Lösungsmittel gesucht, welches die katalysierte Oxidation (hier zunächst 2,6-Di-*tert*-butylphenol) mit einer möglichst guten Ausbeute ermöglichte, während es gleichzeitig die verwendeten PDMS-Kammern nicht quellen lassen durfte. Zusätzlich musste es auch die verwendeten Chemikalien hinreichend gut lösen. Als sehr hilfreich bei dieser Frage erwies sich dabei eine Veröffentlichung von Whitesides *et al.*,²³⁵ die das Quellverhalten von PDMS in verschiedenen Lösungsmitteln zum Gegenstand hatte, sowie verschiedene Reaktionsvorschriften für die Präparation des 2,6-Di-*tert*-butyl-1,4-benzochinons,^{218,236,237} bei denen u.a. der Reaktionsumsatz in Abhängigkeit vom Lösungsmittel untersucht wurde. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Publikationen wurden zunächst *N,N'*-Dimethylformamid (DMF), Acetonitril (MeCN), *N,N'*-Diethylformamid, Dimethylacetamid und Methylformamid für weitere Untersuchungen ausgewählt. Letztere drei schieden bereits sehr früh aus, da in diesen die Reaktionspartner entweder keine oder wenig gut ausgeprägte (Peakabstände viel zu groß) Redoxpeaks im CV zeigten (Abbildung 66).

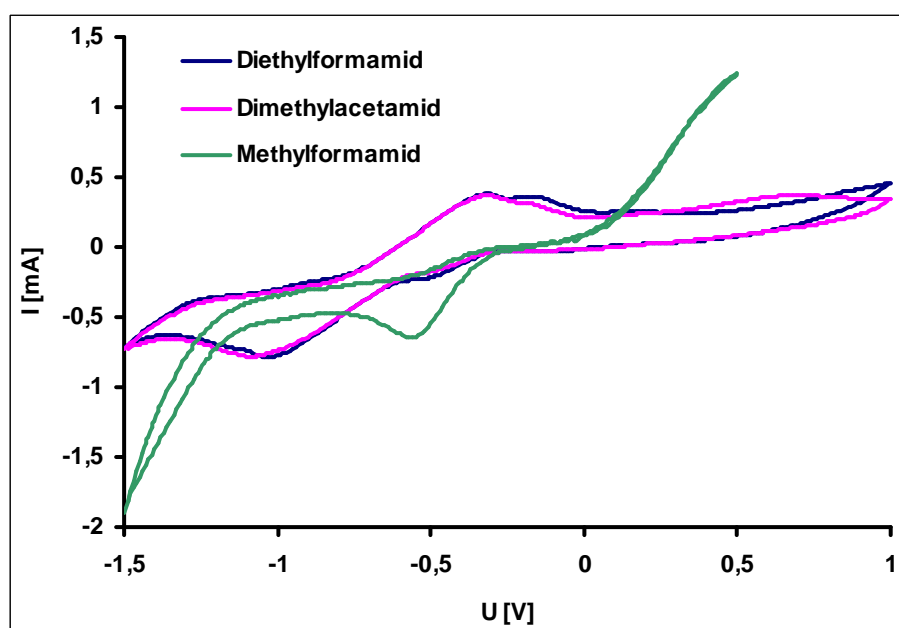


Abbildung 66: Cyclovoltammogramme von 10 mM 2,6-Di-*tert*-butylbenzochinon in verschiedenen Lösungsmitteln mit 0.1 M TBAHFP, gemessen gegen eine Pb/PbHPO₄-Referenzelektrode.

Zusätzlich zum Lösungsmittel sollte untersucht werden, ob reiner Sauerstoff oder Luft als Sauerstofflieferant am vorteilhaftesten für die Oxidation war. Dabei wurden 2,6-Di-*tert*-butylphenol (tBuPhe) und Cobalt(II)-Salen (CoSalen) in DMF sowie MeCN gelöst. Diese

Lösung wurde im offenen Kolben bzw. mit Sauerstoffballon bei Raumtemperatur für vier Stunden stark gerührt. Es zeigte sich, dass der Umsatz nicht abhängig von der Sauerstoffquelle, wohl aber vom verwendeten Lösungsmittel ist. Liegen bei MeCN die Umsätze nur bei etwa 5%, so findet sich in DMF die 4-fache Menge an Produkt, weshalb in allen weiteren Versuchen stets in DMF gearbeitet wurde. Da aber nur CoSalen getestet wurde und nicht sichergestellt ist, dass die Katalysen mit anderen Liganden ebenso verlaufen, wurde im Verlauf der Arbeit stets unter O₂-Atmosphäre gearbeitet. Dazu wurde über das Sensorarray ein Trichter gestülpt, welcher an eine O₂-Flasche angeschlossen war (vgl. Abbildung 56). Über einen Blasenähler wurde eine konstante Strömungsgeschwindigkeit eingestellt.

Die Umsatzbestimmung erfolgte anhand der im NMR bestimmten Integrale. Dabei wurde der Peak des tBuPhe bei 7.15 ppm mit dem Peak des tBuBQ bei 6.51 ppm ins Verhältnis gesetzt. Der Ausschnitt eines NMRs, an dem die Umsatzbestimmung erfolgte, ist beispielhaft in Abbildung 67 gezeigt.

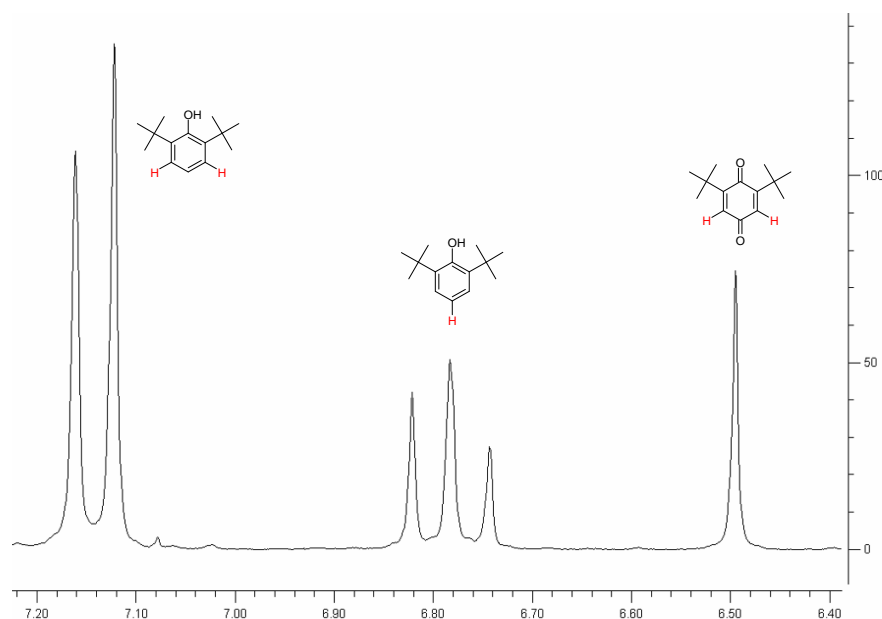


Abbildung 67: ¹H-NMR des Reaktionsumsatzes nach der Cobalt(II)salen-katalysierten Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol zu 2,6-Di-*tert*-butylbenzochinon in DMF unter Luft-Atmosphäre.

3.3.6 Untersuchung der Einzelsubstanzen

Um von vornherein ausschließen zu können, dass sich die Redoxpeaks von Edukt, Produkt und Katalysator nicht überlagern, was zu erheblichen Problemen bei der Auswertung der Messungen führen würde, wurden zunächst die Einzelsubstanzen vermessen. Abbildung 68

zeigt das Deckschichtdiagramm, also das CV ohne redoxaktive Substanz von 0.1 M TBAHFP in DMF. Das Lösungsmittel ist über einen weiten Bereich stabil.

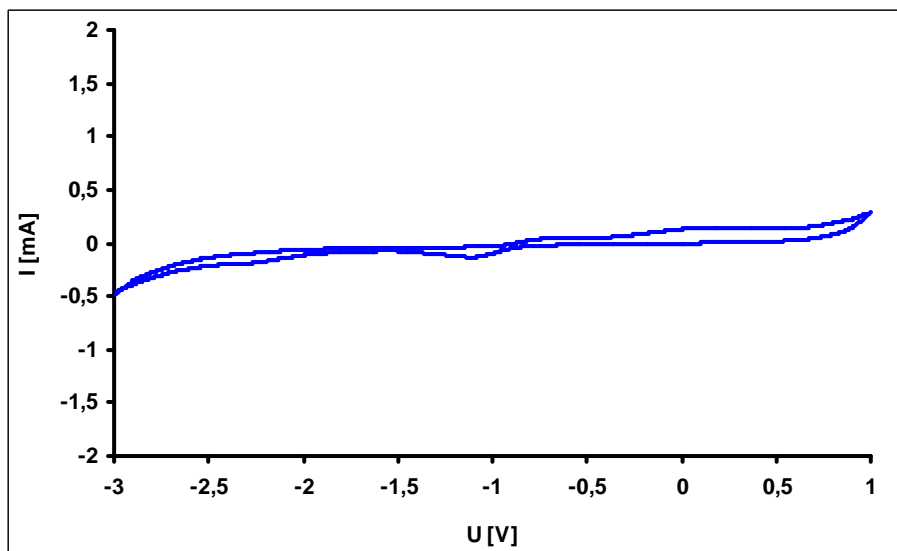


Abbildung 68: Deckschichtdiagramm von DMF in 0.1M TBAHFP.

Die beiden Phenole waren erwartungsgemäß redoxinaktiv. Die Peaks der Benzochinone sind in Abbildung 39 gezeigt. Die Redoxpotentiale liegen bei -0.35 V (tBuBQ) bzw. -0.42 V (MeBQ).

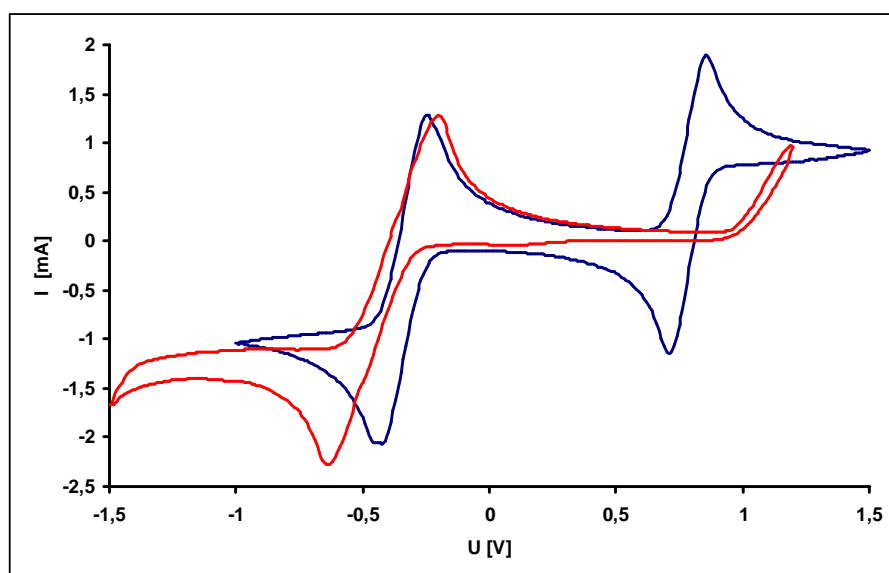


Abbildung 69: Cyclovoltammogramme jeweils 100 mM Lösungen von tBuBQ (blau) und MeBQ (rot) in DMF, 0.1 M TBAHFP, Scanrate: 1 V/s, Pb/PbHPO₄-Referenzelektrode. Das zweite Peakpaar der blauen Kurve, bei 0.8 V, stammt vom Ferrocen als internem Standard.

Der bei 0.79 V erscheinende Peak ist Ferrocen, welches als interner Standard benutzt werden sollte. Der Katalysatorpeak des CoSalen liegt in der Nähe des Ferrocenpeaks, was aber keine Beeinträchtigung darstellt, da dieser für die Auswertung der Messungen keine Rolle spielt.

Um eine Umsatzbestimmung durchführen zu können, mussten außerdem Verdünnungsreihen der Benzochinone angefertigt werden (Abbildung 70). Die 16 Felder eines Sensorarrays sind nicht äquivalent. Wie in Abbildung 52 zu sehen ist, sind die Anschlußleitungen der unteren Felder länger als die der oberen, welche sich näher an den Anschlußpads befinden. Daraus ergeben sich unterschiedliche Widerstände vom Anschlußpad bis zur Elektrode. Für die obere Reihe ergeben sich Widerstände von etwa 21 Ohm, während die der unteren Felder drei mal so hoch sind. Die gemessenen Ströme weichen aber nur um einen Faktor von etwa 1.2-1.3 ab. Offensichtlich ist der Widerstand der Lösungen deutlich höher als derjenige der Zuleitungen, so dass keine einfache Vorhersage über die jeweiligen Gesamtwiderstände gemacht werden kann. Deswegen wurden mehrere Verdünnungsreihen über das Array verteilt aufgenommen und gemittelt.

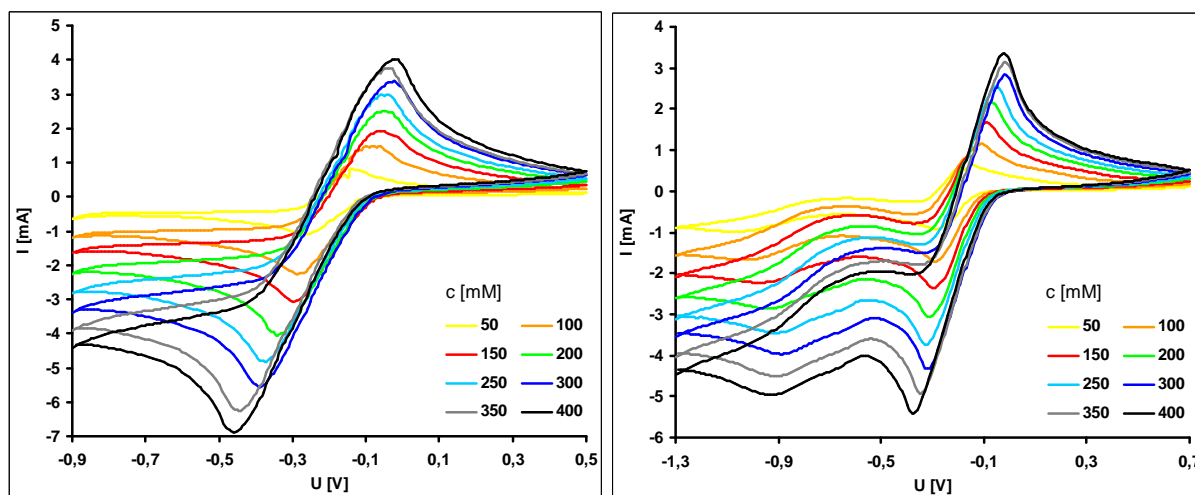


Abbildung 70: Cyclovoltammogramme der Verdünnungsreihen von tBuBQ (links) und MeBQ (rechts) in DMF, 0.1 M TBAHFP, Scanrate: 1 V/s, Pb/PbHPO₄-Referenzelektrode.

Wird die Differenz der Peakströme (peak-to-peak) gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen, so erhält man Kalibrierkurven, mithilfe derer die Konzentration der Reaktionsmischungen bestimmt werden kann. Werden die Achsen vertauscht, kann aus der erhaltenen Kurvengleichung die Konzentration direkt aus den Peakströmen berechnet werden.

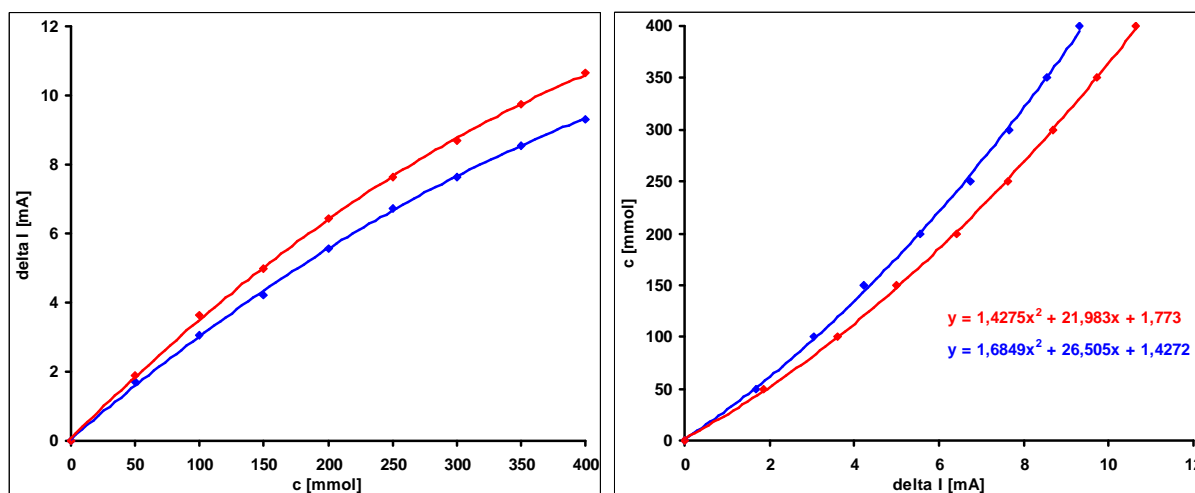


Abbildung 71: Kalibrierkurven von tBuBQ (rot) und MeBQ (blau) zur Bestimmung der Produktkonzentration.

3.3.7 Voruntersuchungen zu den Katalysatoren

Da die Oxidation der Phenole durch CoSalen katalysiert werden kann (vgl. 3.1) und der Katalysator frisch vor der Messung hergestellt werden sollte, stellte sich nun die Frage, welches Cobalt(II)-Salz am besten geeignet wäre. Kriterien waren sowohl die Löslichkeit in DMF als auch die Stabilität im Lösungsmittel. Es wurden eine Reihe von Salzen in DMF gelöst und die Beobachtungen in Tabelle 12 festgehalten.

Tabelle 12: Löslichkeiten von Cobalt(II)-Salzen in DMF und Farbe der Lösung.

Co(II)-Salz	Löslichkeit	Farbe
Cobalt(II)carbonathydroxid, alt	unlöslich	braunschwarz
Cobalt(II)carbonathydroxid, neu	unlöslich	violett
Cobalt(II)oxalat	unlöslich	weißgrau
Cobalt(II)acetat	gut	dunkelviolett
Cobalt(II)sulfat Heptahydrat	gut	dunkelblau
Cobalt(II)nitrat Hexahydrat	gut	violett
Cobalt(II)chlorid Hexahydrat	gut	dunkelblau

Sämtliche un- bzw. schwerlösliche Salze schieden somit aus. Die übrigen blieben auch nach mehreren Tagen stabil und änderten weder ihre Farbe noch bildete sich ein Niederschlag aus Zersetzungsprodukten. Da bei der Bildung des Komplexes aus dem jeweiligen Sulfat oder Chlorid starke Säuren entstehen, wogegen Acetat nur eine schwache Säure bildet, sollten

zukünftig Acetate verwendet werden. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung von Chloriden ist die elektrochemische Auflösung der Goldelektroden unter Bildung löslicher Chloroaurate.

Da neben Cobalt auch andere Metalle zum Einsatz kommen sollten, wurde die Löslichkeit weiterer Metallsalze in DMF geprüft. Zur Wahl standen nun insgesamt sieben Acetate: Cobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Quecksilber, Eisen, Palladium sowie Vanadylacetat, Wolfram(V)ethoxid und Molybdän(VI)acetylacetonat. Um zu überprüfen, ob mit diesen Lösungen überhaupt eine Komplexbildung stattfand, wurden sie mit Salenlösung versetzt. Tabelle 13 gibt einen Überblick über die Farben der Salzlösungen vor und nach Umsatz mit Salen.

Die Lösungen mit Cobalt, Kupfer, Mangan, Eisen und Palladium änderten schlagartig ihre Farbe, was auf Komplexbildung hinweist. Die Zinkacetatlösung nahm lediglich die gelbe Farbe des freien Liganden an. Die Quecksilberacetatlösung färbte sich zunächst gelb und wurde schnell trüb. Vanadylacetat, Wolfram(V)ethoxid und Molybdän(VI)acetylacetonat nahmen ebenfalls nur die Farbe des freien Liganden an.

Tabelle 13: Löslichkeiten der zur Verfügung stehenden Metallsalze in DMF und deren Farbreaktion bei Zugabe von Salen.

Metallsalz	Löslichkeit	Farbe	+ Salen
Cobalt(II)acetat	gut	dunkelviolett	dunkelbraun
Kupfer(II)acetat	gut	grün	dunkelblau
Mangan(II)acetat	gut	schwach rot	dunkelbraun
Zink(II)acetat	gut	farblos	gelb
Quecksilber(II)acetat	gut	orange	trübgelb
Eisen(II)acetat	gut	orange	rotbraun
Palladium(II)acetat	gut	gelb	orange-gelb
Vanadylacetat	mittel	oliv	grün
Wolfram(V)ethoxid	gut	farblos	gelb
Molybdän(VI)acetylacetonat	gut	gelb	gelb

3.3.8 Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit Co(II)-Komplexen

Mit Ferrocen als internem Standard sollte nun die Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit Hilfe des Mikrosensorarrays durchgeführt werden. Dazu wurden zunächst drei Lösungen hergestellt: Ligand und Cobalt(II)acetat mit einer Konzentration von je 120 mmol/L und 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit 1.2 mol/L, wodurch sich nach dem Mischen gleicher Volumina ein Edukt/Katalysator-Verhältnis von 10:1 ergab. Zusätzlich enthielt die Phenollösung Ferrocen in einer Konzentration von 150 mmol/L, sowie 300 mmol/L TBAHFP, so dass beim Mischen von jeweils 40 µL der Lösungen eine Leitsalzkonzentration der üblichen 0.1 mol/L resultiert. Auf jedem Sensorarray befinden sich 16 Sensorfelder, d.h., dass 16 verschiedene Katalysatoren parallel untersucht werden können. Dazu wurde als erstes die Cobaltlösung in die auf dem Array befindlichen PDMS-Kammern gegeben. Danach wurden die Lösungen des Liganden und als letztes die des Edukts hinzugegeben. Direkt nach Zugabe der letzten Lösung wurde die Messung gestartet. Über einen Zeitraum von 24 h wurden nun einmal pro Stunde nacheinander fünf Cyclovoltammogramme (sweeps) der 16 Lösungen eines Sensorarrays aufgenommen. Es wurde jeweils der fünfte sweep zur Auswertung herangezogen. Auffällig war, dass bereits der erste Durchlauf, also direkt nach dem Mischen der Lösungen, einen Produktpeak aufwies. Abbildung 72 zeigt beispielhaft die Messung der Katalyse mit CoSalen. Des Weiteren lässt sich feststellen, dass dieses erste Cyclovoltammogramm (dunkelblau) sich von allen folgenden unterscheidet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die benutzte Referenzelektrode eine gewisse Equilibrierungszeit braucht. Spätestens nach einer Stunde aber bleiben die Peakpotentiale konstant. Aufgrund der geringen Aussagekraft der ersten Messung wird diese im Folgenden nicht mit in die Auswertung einbezogen. Im Verlauf der Reaktion lässt sich erkennen, dass die Stromdichte des Produktpeaks zunimmt, was bedeutet, dass die Katalyse erfolgreich verlief. Wird die mit Hilfe der Kalibriergerade ermittelte Konzentration an Produkt gegen die Zeit aufgetragen, ergeben sich Kinetikkurven wie die in Abbildung 73 gezeigte. Dabei handelt es sich um die gleiche Messung wie in Abbildung 72. Zunächst ist ein recht steiler Anstieg zu verzeichnen, der anschließend in eine Sättigung übergeht. Dies wird als hyperbolisches Sättigungsverhalten bezeichnet.

Schaut man sich die CVs genauer an, so stellt man fest, dass die Peakintensitäten des Ferrocens mit der Zeit abnehmen. Das bedeutet, dass die Berechnung der Konzentration an Edukt jeweils korrigiert werden muss um den Faktor, den der Ferrocenpeak im Vergleich zum Wert nach 1 Stunde kleiner wird. Auch wenn man zunächst annehmen könnte, die Änderung

hätte wenig Auswirkungen auf die Umsatzberechnung, so korrigiert sich der Umsatz nach 24 h in Abbildung 73 von 16 auf 21%.

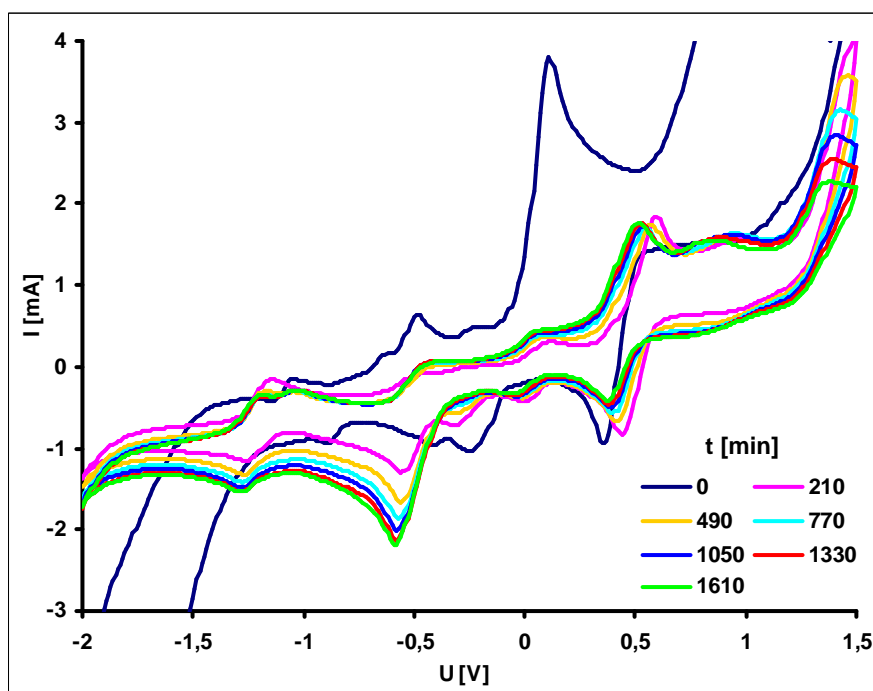


Abbildung 72: Cyclovoltammogramme der Reaktionsverfolgung der Oxidation von tBuPhe mit CoSalen über einen Zeitraum von 24 h in DMF, 0.1 M TBAHFP, Scanrate: 1 V/s, Pb/PbHPO₄-Referenzelektrode.

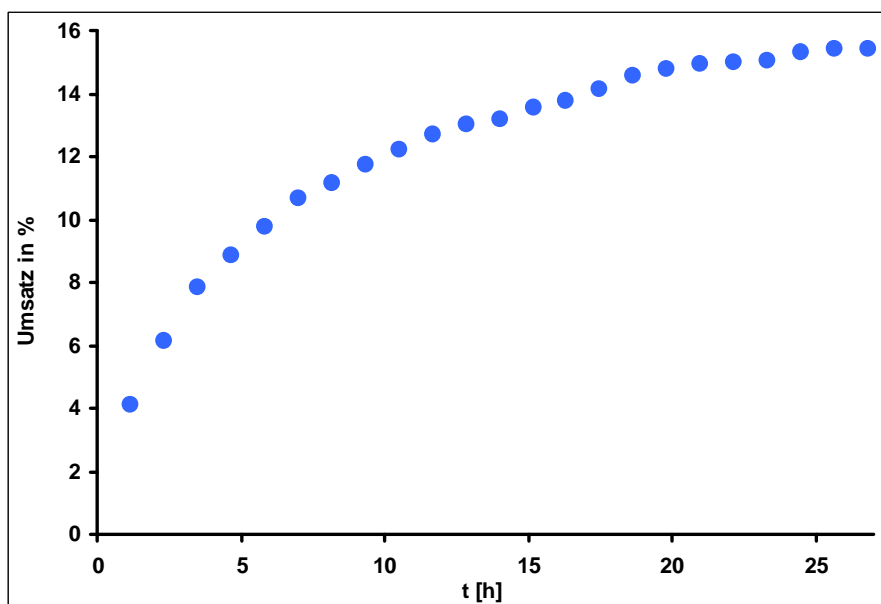










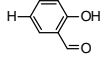
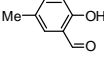
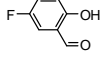
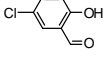
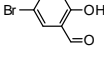
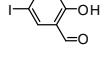
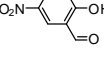
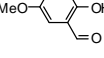
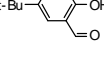
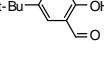
Abbildung 73: Reaktionskinetik der Oxidation von tBuPhe mit CoSalen.

Für die Abnahme der Intensität des Ferrocensignals gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder werden die Elektroden ineffektiver, dann ist die Korrektur gerechtfertigt. Zersetzt sich

allerdings das Ferrocen, wäre sie es nicht. Diese Problematik soll in einem der nachfolgenden Kapitel näher erläutert werden.

Tabelle 14 gibt einen Überblick der Umsätze aller vermessenen Co-Komplexe. Ein Blick darauf zeigt, dass generell recht geringe Umsätze erhalten werden. Zudem scheinen Komplexe mit Brücken von mehr als 2 C-Atomen nicht geeignet, die Oxidation zufrieden stellend zu katalysieren. In einigen Fällen kann gar kein Umsatz festgestellt werden. Bei vielen dieser Messungen mit längeren Brücken im Komplex lässt sich außerdem die Bildung von roten, stäbchenförmigen Kristallen beobachten. Diese treten teilweise auch bei den Reaktionen auf, die gute Umsätze liefern. In Abbildung 72 ist dann bei etwa -1.25 V ein zusätzliches Peakpaar sichtbar.

Tabelle 14: Umsätze der Oxidation von tBuPhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 10:1. (---: nicht vermessen)

								
	21	7	8	12	0	23	27	16
	18	2	6	0	0	21	11	0
	18	11	7	2	4	---	19	15
	30	4	4	0	0	19	8	14
	15	5	4	0	0	20	11	16
	17	17	0	0	0	21	14	16
	12	0	3	0	0	0	14	5
	19	---	13	---	---	---	---	13
	---	---	---	---	---	---	---	17
	---	---	---	---	---	---	---	13

Nach erfolgreicher Reaktionsverfolgung mit Co-Komplexen wurden nun auch Mn- und Cu-Komplexe untersucht. Hierbei konnte kein gewünschtes Produkt erhalten werden, dafür aber eine große Menge der schon oben erwähnten roten Nadeln. NMR-Untersuchungen ergaben, dass es sich dabei um 3,5,3',5'-Tetra-*tert*-butyl-4,4'-diphenochinon handelt.

3.3.9 Bildung von 3,5,3',5'-Tetra-*tert*-butyl-4,4'-diphenochinon

3,5,3',5'-Tetra-*tert*-butyl-4,4'-diphenochinon entsteht als Nebenprodukt bei der Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol. In der Literatur sind verschiedene Beschreibungen zu finden,^{221,238} welche den Mechanismus allerdings lückenhaft angeben.

Abbildung 75 zeigt den Mechanismus der Bildung dieses Dimers, sowie auch die Bildung des Benzochinons, wie er vollständig verlaufen könnte.



Abbildung 74: Stäbchenförmige rote Kristalle von 3,5,3',5'-Tetra-*tert*-butyl-4,4'-diphenochinon.

Zunächst bildet sich aus dem Co-Komplex durch Anlagerung von molekularem Sauerstoff eine radikalische Peroxospezies, welche an der phenolischen OH-Gruppe ein Wasserstoffradikal abstrahiert. Es bilden sich ein Phenoxyradikal und das Hydroperoxid des Komplexes. Nun gibt es zwei Reaktionswege. Der erste ist die Reaktion des Phenoxyradikals mit einem Teilchen der radikalischen Peroxospezies unter Bildung des gewünschten Benzochinons. Dabei wird die Hydroxyspezies des Katalysators gebildet. Diese kann mit dem Hydroperoxid zum sauerstofffreien Komplex und Wasser reagieren. Kombinieren zwei Phenoxyradikale, bildet sich zunächst das 4,4'-Diphenol aus. Bei weiterer Oxidation entsteht das dimere Chinon.

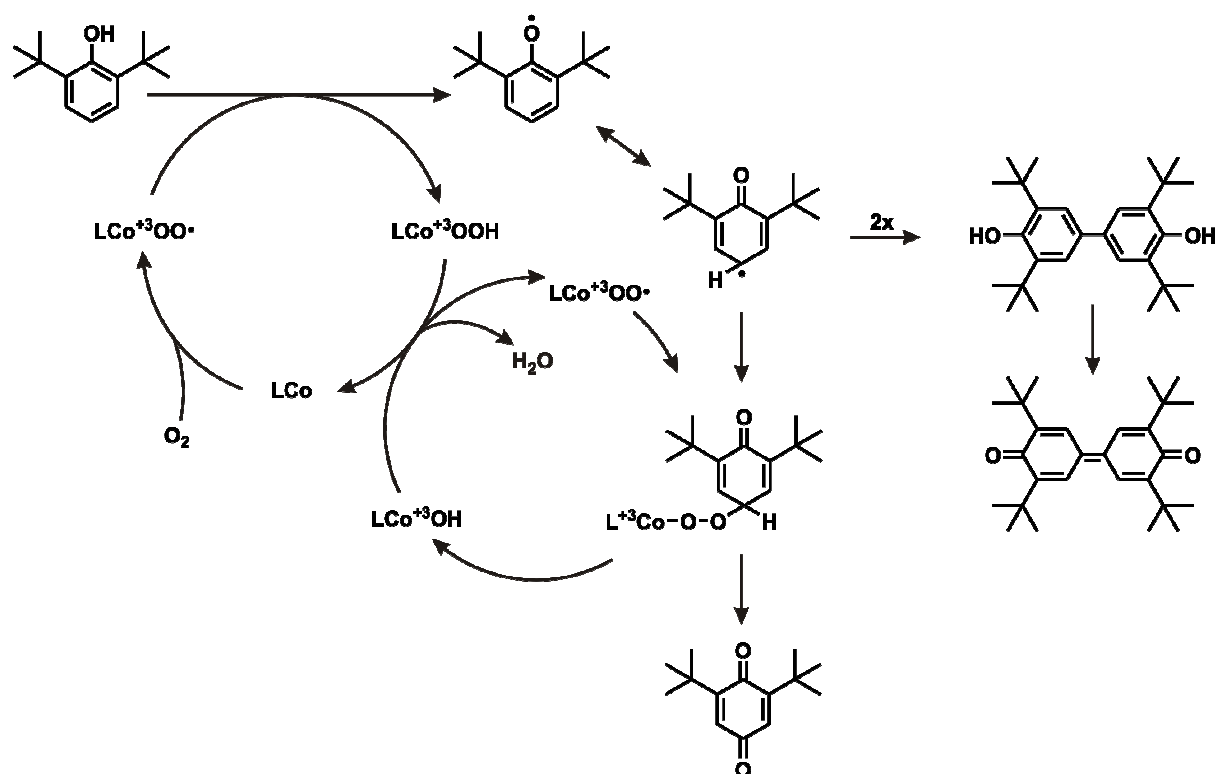


Abbildung 75: Möglicher Mechanismus der Bildung von 2,6-Di-*tert*-butylbenzochinon und 3,5,3',5'-Tetra-*tert*-butyl-4,4'-diphenochinon durch Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol.

Da, wie bereits in 3.3.8 erwähnt, der Ferrocenpeak kleiner wurde und es, im Gegensatz zu Messungen ohne Ferrocen, zu vermehrter Dimerenbildung kam, sollte der Aspekt des internen Standards vertiefend betrachtet werden.

3.3.10 Untersuchungen zum internen Standard

Um zu überprüfen, ob Ferrocen einen Einfluss auf die Messergebnisse hat, wurde die Oxidation von tBuPhe mit Cl-Salen sowohl mit als auch ohne Ferrocen für 24 h durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Produktpeak bei der Messung mit Ferrocen um 56% kleiner ist als bei der Katalyse ohne Standard. Das allein sagt aber noch nichts über eine Beteiligung des Ferrocen am Reaktionsgeschehen aus, da der Ferrocenpeak ja ebenfalls kleiner wird. Messungen ergaben jedoch, dass dieser um 90% schrumpft. Wäre der Standard also komplett inert, müsste der Schrumpf dem des Produktpeaks entsprechen und man könnte von einem elektrochemischen Phänomen ausgehen. Der gegenteilige Fall stellt sich beim *H-cis*-Salcyclohexen ein, bei dem der Produktpeak mit Ferrocen um mehr als das Dreifache höher liegt. Da Ferrocen offenbar also kein inerter Standard ist, ein solcher aber hilfreich wäre, wurden weitere mögliche Kandidaten getestet.

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die getesteten Standards und deren Redoxpotentiale.

Tabelle 15: Getestete potentielle Standards sowie deren Redoxpotentiale.

Standard	Redoxpotential	nach Chinonzugabe
Anthrachinon	-1.35 V	vom Chinonpeak nicht separierbar
Anthrachinon-2-sulfonsäure	-1.37 V	Verschiebung nach -0.41 V, kein Chinonpeak
2-Aminoanthrachinon	-1.20 V	Verschiebung nach -0.65 V, kein Chinonpeak
Phthalimid	-1.00 V	Verschiebung nach -1.15 V, irreversibel
Phthalsäureanhydrid	-1.00 V (nicht reversibel)	Verschiebung nach -1.2 V, kein Chinonpeak
9,10-Phenanthrenchinon	-0.35 V (Peakwanderung)	Verschiebung nach -0.3 V, kein Chinonpeak
Tetramethyl- <i>p</i> -benzochinon	-0.40 V (Peakwanderung)	Peak wird breiter, kein Chinonpeak
Tropolon	-1.20 V (Peakwanderung)	Verschiebung nach -1.5 V, kein Chinonpeak
2-Methyl-1,4-naphtochinon	-0.30 V (Peakwanderung)	Peak wird breiter, schwacher Chinonpeak
2,3-Methoxy-5-methyl-1,4-benzochinon	-0.10 V (Peakwanderung)	schwacher Chinonpeak
Benzophenon	-1.55 V (Peakwanderung)	gute Peakseparation, aber irreversibel
4,4'-Dichlorbenzophenon	-1.35 V	gute Peakseparation, aber Auflösung der Elektroden
3,4-Dichlorbenzophenon	-1.35 V	gute Peakseparation, aber Auflösung der Elektroden
2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>p</i> -benzochinon	-0.30 V	Auflösung der Elektroden und irreversibel
1- <i>p</i> -Tolyl-2-(4-(trifluoromethyl)phenyl)diazon	-0.75 V	sehr gute Peakseparation
1- <i>p</i> -Tolyl-2-(4-(trifluoromethoxy)phenyl)diazon	-0.80 V	sehr gute Peakseparation
1,2-Di- <i>p</i> -tolylidiazon	-1.10 V	sehr gute Peakseparation

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, kamen nur die letzten 3 der getesteten Standards überhaupt für weitere Untersuchungen in Frage. Vergleichsmessungen ergaben hier allerdings, dass diese Substanzen offenbar die Bildung des Benzochinons hemmen, da hier der Umsatz nur halb so hoch war wie bei Messungen ohne Standard.

Da sich kein geeigneter interner Standard finden ließ, der über die gesamte Messzeit inert war, wurden alle nachfolgenden Messungen ohne diesen durchgeführt.

3.3.11 Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen

Die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol zu 2,3,5-Trimethylbenzochinon wurde analog der Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol durchgeführt, mit dem einzigen Unterschied, dass ohne Standard gearbeitet wurde. Nicht vermessen wurden jene Katalysatoren, welche Brückenmoleküle mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen zwischen den Stickstoffatomen beinhalten, da bereits gezeigt wurde, dass diese keine oder kaum Umsätze bringen.

Anders als bei der Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol zeigt hier Cl-Salen nicht den höchsten Umsatz. Von den vermessenen Katalysatoren finden sich bei der Oxidation des 2,3,5-Trimethylphenol jedoch sowohl H-*trans*-Salcyclohexen als auch I-*cis*-Salcyclohexen in den oberen Rängen wieder, wobei letzteres den höchsten Umsatz erzielt. Mit einigen Ausnahmen sind die halogensubstituierten Komplexe schlecht zur Katalyse geeignet.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die erhaltenen Umsätze aller getesteten Komplexe. Abbildung 76 zeigt den Reaktionsverlauf der Katalyse mit H-*trans*-Salcyclohexen. Gut zu erkennen ist die Zunahme des Produktpeaks im Laufe der Zeit. Interessant sind die größtenteils gegensätzlichen Ergebnisse der *trans*- und *cis*-Salcyclohexene - nicht alle Verbindungen eines Isomers sind besser als die des anderen. Dies könnte mit der Bildung des auch hier auftretenden dimeren Nebenprodukts zusammenhängen, da bei fast allen *trans*-Salcyclohexenen, sowie bei Me-*cis*-Salcyclohexen die Bildung roter nadelförmiger Kristalle des Dimers zu beobachten war.

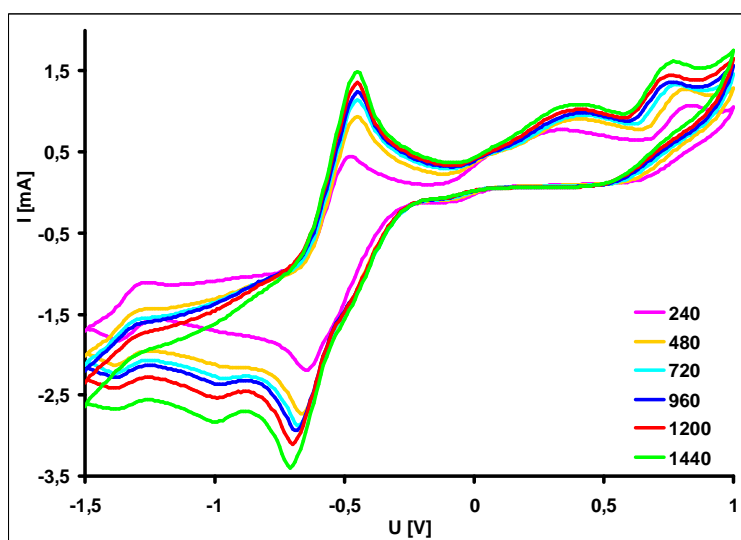




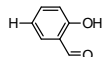
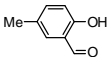
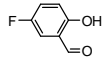
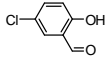
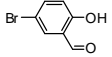
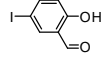
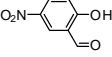
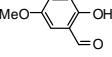
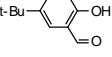
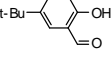


Abbildung 76: Cyclovoltammogramme der Oxidation von MePhe mit Co-H-*trans*-Salcyclohexen über einen Zeitraum von 1440 min (= 24 h) in DMF, 0.1 M TBAHFP.

3. Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

Tabelle 16: Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 10:1. (---: nicht vermessen)

				
	25	51	32	55
	31	25	29	0
	18	59	---	3
	31	11	45	14
	3	14	32	3
	6	15	56	3
	18	40	1	47
	20	---	---	12
	---	---	---	49
	---	---	---	39

Um die Bildung des Dimeren zu unterbinden, sollten die Messungen mit einem geringeren Edukt/Katalysator-Verhältnis von 50:1 wiederholt werden.

3.3.12 Untersuchungen zur Bildung von 2,3,5,2',3',5'-Hexamethyl-4,4'-diphenochinon

Bei Versuchen, das dimere Nebenprodukt²³⁹ im Becherglas durch 24-stündige Reaktion des Phenols mit entsprechendem Katalysator herzustellen, konnte dieses nicht erhalten werden. Die Bedingungen waren dabei gleich derer, wie sie bei der elektrochemischen Reaktionsverfolgung verwendet wurden, von den cyclovoltammetrischen Messungen abgesehen.

Um den Einfluss des Messprozesses zu untersuchen, wurde die Oxidation von MePhe mit H-Salophen (Edukt/Katalysator-Verhältnis 10:1) cyclovoltammetrisch über 24 h untersucht, wobei verschiedene Messfrequenzen eingestellt wurden. So wurden nach jeweils 0.33, 0.5, 1, 2 und 4 h je 5 Cyclen aufgezeichnet, sowie bei einer Reaktion lediglich nach 24 h. Aus den CVs kann die relative Bildung des Nebenprodukts anhand der Peakströme erhalten werden. Eine exakte Konzentrationsbestimmung war nicht möglich, da die Substanz nicht in ausreichender Menge hergestellt werden konnte, um eine Konzentrationsreihe aufnehmen zu können. Entgegen der Annahme, das Nebenprodukt würde im Laufe der Reaktion gebildet, ergibt sich aus den CVs, dass die Konzentrationen des Nebenprodukts in der ersten Messung und nach 24h in etwa gleich sind (Abbildung 77, beispielhaft sind hier drei Messfrequenzen dargestellt). Es ist kein Anstieg zu verzeichnen, was darauf hinweist, dass sich sofort nach Bildung des aktiven Katalysators Nebenprodukt bildet. Auch die Messfrequenz hat darauf keinen Einfluss. Es kann also ausgeschlossen werden, dass erhöhte Messfrequenzen zu einer erhöhten Nebenproduktbildung führen. Allerdings kann auf diese Weise nicht bewiesen werden, dass es keinen elektrochemischen Einfluss gibt, da die Möglichkeit besteht, dass bereits bei der ersten Messung das Nebenprodukt gebildet wurde.

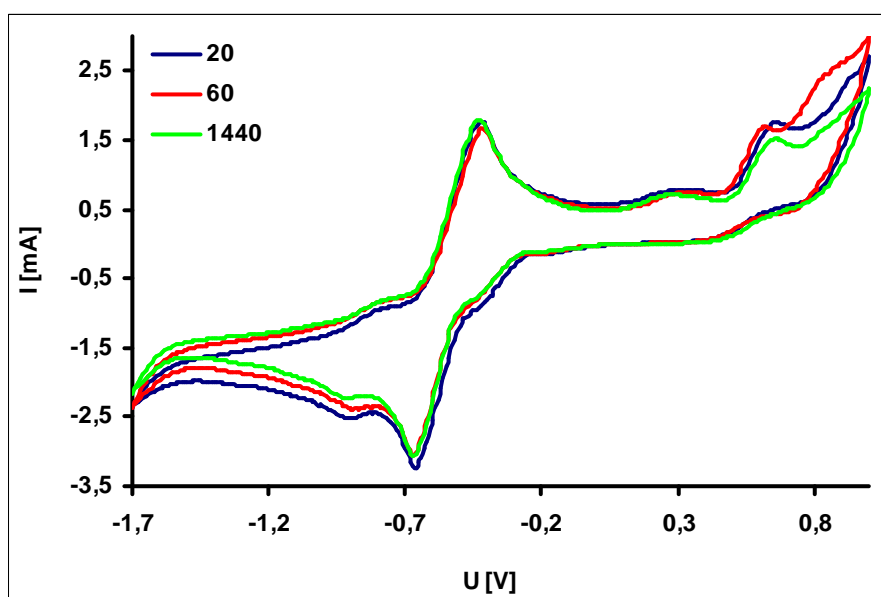


Abbildung 77: Cyclovoltammogramme der Oxidation von MePhe mit Co-H-Salophen nach 24 h bei verschiedenen Messfrequenzen in DMF, 0.1 M TBAHFP.

Die bei der Untersuchung zur Entstehung des dimeren Nebenprodukts erhaltenen Cyclovoltammogramme der Oxidation von H-Salophen können hinsichtlich der Konzentration an entstandenem Produkt ausgewertet werden. Abbildung 48 zeigt Reaktionskinetiken der Messungen mit verschiedenen Messfrequenzen. Wie auch bei

vorherigen Messungen ist in allen Fällen der hyperbolische Sättigungsverlauf zu beobachten. Die Messwerte aller Kurven liegen recht nah beieinander und sind lediglich statistischen Schwankungen unterworfen. Nur die Kinetikkurve, welche im Abstand von 120 Minuten aufgenommen wurde, weicht von den anderen ab, was auf Messfehler zurückzuführen ist.

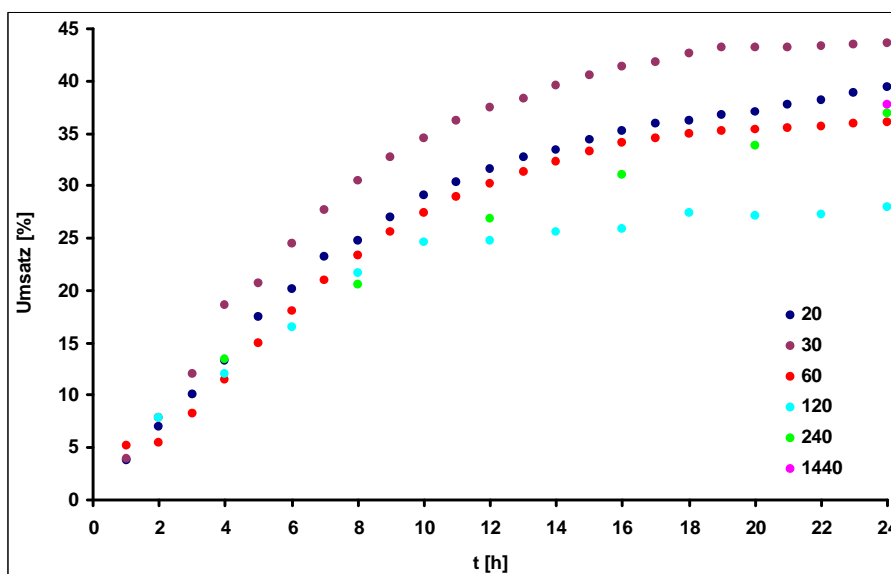


Abbildung 78: Einfluss der Meßfrequenz auf die Reaktionskinetik der Oxidation von MePhe mit CoSalophen (10:1). Angegeben ist jeweils die Zeit in Minuten, nach denen die Messungen erfolgten.

Da durch die Untersuchung gezeigt werden konnte, dass auch die Bildung des Produktes nicht durch die Messfrequenz beeinflusst wird, bzw. der Messfehler größer ist als der Einfluss, wurde sie in dem abweichenden Fall nicht wiederholt.

Ein weiterer möglicher Faktor, der zur Bildung des Nebenproduktes führen könnte, ist das Substrat/Katalysator-Verhältnis. Sämtliche Oxidationsreaktionen, welche mit einem Verhältnis von 10:1 durchgeführt wurden, wurden nun mit einer Konzentration von 50:1 wiederholt, um die Reaktion der intermediär gebildeten Radikalspezies mit Sauerstoff gegenüber der Selbstrekombination kinetisch zu bevorzugen.

3.3.13 Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen mit veränderter Katalysatorkonzentration

Zusätzlich wurde eine weitere Gruppe von Liganden eingesetzt, bei denen das sterisch anspruchsvolle 1,1,2,2-Tetramethyldiamin als Brücke eingeführt wurde. Tabelle 17 gibt

einen Überblick der erhaltenen Umsätze. Auffällig war auch hier wieder, dass ausschließlich bei (nahezu allen) *trans*-Salcyclohexen-Komplexen das Ausfallen des roten dimeren Nebenproduktes auf den Elektroden zu verzeichnen war. Über die Ursache kann nur spekuliert werden. Wahrscheinlich ist, dass sterische Faktoren dafür verantwortlich sind. Möglicherweise könnten auch etwaige Zersetzungsprodukte oder Verunreinigungen, welche vom Brückenmolekül herrühren, die Bildung des Dimeren begünstigen.

In unregelmäßigen Abständen wurde das Auftreten „verwachsener“ Kurven beobachtet. Abbildung 76 zeigt die Cyclovoltammogramme der Oxidation durch die Co-Komplexe mit Cl-Salen und Cl-*trans*-Salcyclohexen.

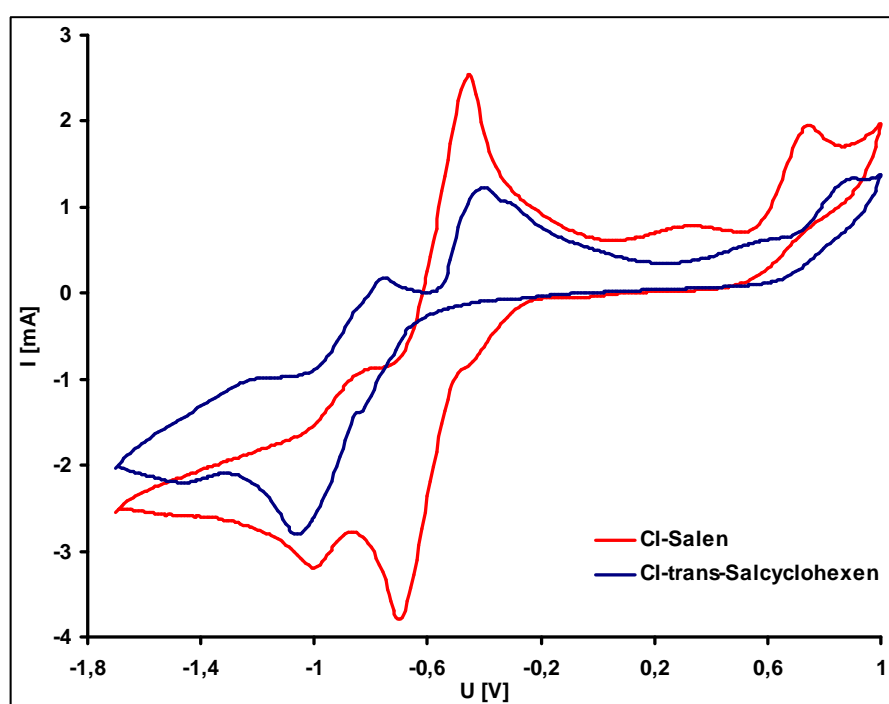







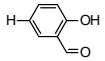
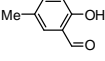
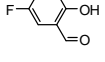
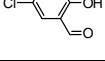
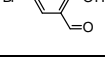
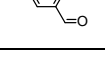
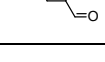
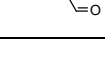
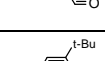
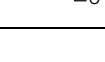
Abbildung 79: Vergleich zweier Chlorsubstituierter Liganden hinsichtlich des Auftretens eines weiteren Nebenprodukts. Gezeigt sind die Cyclovoltammogramme jeweils des fünften Durchlaufs nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden.

So ist im CV der Cl-Salen-Katalyse bei -0,46 V nur eine kleine Schulter zu erkennen. Im CV der Cl-*trans*-Salcyclohexen-Katalyse allerdings taucht ein weiterer Peak auf. Dem Benzochinon kann eindeutig der Peak bei -0,38 V zugeordnet werden. Der Reduktionspeak liegt bei -1,07 V. Dieser könnte allerdings auch der als Schulter erkennbare Peak bei -0,85 V sein. Das wäre der Fall, wenn das Peakpaar bei -0,74 V und -1,07 V dem dimeren Nebenprodukt zugeordnet werden würde. Dafür spricht, dass zumindest in zwei Fällen die Kristallisation großer Mengen roten dimeren Nebenprodukts auf den Elektroden zu

3. Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

verzeichnen war. Jedoch tritt diese „Verwachsung“ auch bei Messungen auf, bei denen keine Kristalle auf der Elektrode waren. Bei -1.19 und -1.47 V befindet sich ein weiteres Peakpaar, welches ebenfalls das Dimere sein könnte. Wäre dies der Fall, würde es sich bei dem Peak bei -0.74 V um ein zweites, bisher nicht identifizierbares Nebenprodukt handeln. Da nicht abschließend geklärt werden konnte, welche Peaks dem Chinon zuzuordnen sind, wurden in Tabelle 17 jeweils die Umsätze anhand des Peaks bei -1.07 V berechnet und die Werte bei Berechnung anhand der Schulter bei -0.85 V in Klammern gesetzt. Da es sich bei den betreffenden Komplexen allerdings nicht um jene handelt, welche die höchsten Umsätze erzielen, spielt dieses Phänomen eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 17: Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 50:1. (---: nicht vermessen, (X): Umsatzberechnung anhand eines zweiten möglichen Reduktionspeaks).

					
	46 (23)	46	78	17	36
	46	32	52	16	3
	52	38	57	32	18
	52	35	40 (20)	30	7
	53 (23)	52	48	27	3
	18	30 (17)	49	28	5
	38	59	42	3	2
	56	---	---	---	11
	---	---	---	---	12
	---	---	---	---	6

3. Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

Abbildung 50 zeigt, inwiefern sich die Umsätze im Gegensatz zum Edukt/Katalysator-Verhältnis von 10:1 geändert haben. Tabelle 18 enthält den Beschriftungsschlüssel.

Tabelle 18: Nummerierung der verwendeten Komplexliganden, wie sie auch in Kapitel 4 zu finden ist. Liganden, welche mit „P“ bezeichnet sind, wurden in der Gruppe von Prof. Prosenc (Uni Hamburg) hergestellt.

Nr.	Name	Nr.	Name
<u>29</u>	H-Salen	<u>106</u>	Me- <i>cis</i> -Salcyclohexen
<u>30</u>	Me-Salen	<u>107</u>	F- <i>cis</i> -Salcyclohexen
<u>31</u>	F-Salen	<u>108</u>	Cl- <i>cis</i> -Salcyclohexen
<u>32</u>	Cl-Salen	<u>109</u>	Br- <i>cis</i> -Salcyclohexen
<u>33</u>	Br-Salen	<u>110</u>	I- <i>cis</i> -Salcyclohexen
<u>34</u>	I-Salen	<u>111</u>	NO ₂ - <i>cis</i> -Salcyclohexen
<u>35</u>	NO ₂ -Salen	<u>119</u>	H-Salophen
<u>P1</u>	OMe-Salen	<u>P2</u>	Me-Salophen
<u>91</u>	H- <i>trans</i> -Salcyclohexen	<u>120</u>	F-Salophen
<u>92</u>	Me- <i>trans</i> -Salcyclohexen	<u>121</u>	Cl-Salophen
<u>93</u>	F- <i>trans</i> -Salcyclohexen	<u>122</u>	Br-Salophen
<u>94</u>	Cl- <i>trans</i> -Salcyclohexen	<u>123</u>	I-Salophen
<u>95</u>	Br- <i>trans</i> -Salcyclohexen	<u>124</u>	NO ₂ -Salophen
<u>96</u>	I- <i>trans</i> -Salcyclohexen	<u>P3</u>	OMe-Salophen
<u>97</u>	NO ₂ - <i>trans</i> -Salcyclohexen	<u>P4</u>	<i>t</i> -Bu-Salophen
<u>105</u>	H- <i>cis</i> -Salcyclohexen	<u>P5</u>	<i>tt</i> -Bu-Salophen

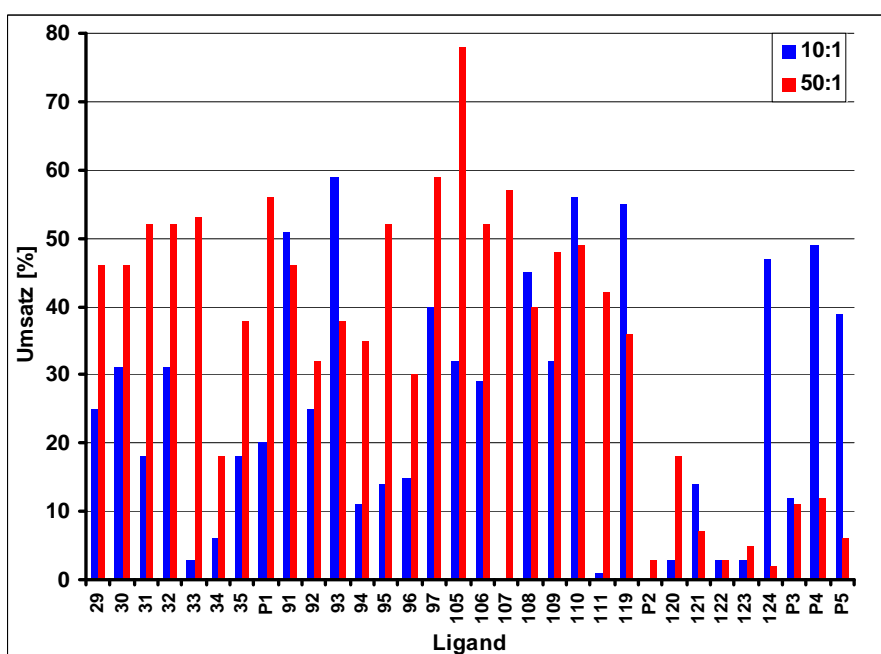


Abbildung 80: Direkter Vergleich der erreichten Umsätze der Oxidation von MePhe bei einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 10:1 (blau) und 50:1 (rot).

Es kann festgehalten werden, dass bei den meisten der getesteten Liganden eine Umsatzsteigerung erreicht werden konnte. Lediglich einige wenige führten zu geringerem Umsatz, was daran liegen könnte, dass bei diesen die niedrigere Katalysatorkonzentration nachteilig auf die Bildung des Produktes wirkt. Möglich wäre, dass diese Katalysatoren irgendwann aus dem Zyklus ausscheiden, da sie irreversibel mit anderen Komponenten reagieren. Ein Umsatz von fast 80 % für H-*cis*-Salcyclohexen ist eine beachtliche Steigerung gegenüber der Messung mit konzentriertem Katalysator. Höhere Umsätze können darauf zurückzuführen sein, dass die vorherige Konzentration die Produktbildung behinderte. Eine Erhöhung bzw. Erniedrigung von 5% kann als statistischer Fehler angesehen werden.





















Da im Verlauf des Projektes zusätzliche Salenliganden hergestellt wurden, wurde die komplette Messreihe inklusive der neuen Liganden zwei Mal wiederholt. Dazu wurden sämtliche Lösungen frisch hergestellt. Die Werte der drei Messungen wurden gemittelt (Tabelle 19). Ausnahme bilden dabei die Salophene, deren wesentlich höhere Umsätze sofort ins Auge stechen. Grund könnte hierbei eine geringe Stabilität in Lösung sein. Frische Lösungen haben eine kräftige gelbe bzw. orange Farbe, welche bei längerem Stehen nach und nach verblasst, was für Zersetzung der Liganden spricht. Aufgrund dessen wurden hier nur die Werte der beiden Wiederholungsmessungen gemittelt.

Der Spitzenreiter ist das tetra-*tert*-butyl-*trans*-Salcyclohexen mit einem Umsatz von 73 Prozent. Dieser Ligand erzielt somit um 15 Prozent höhere Umsätze als Salen, welches als Standardligand benutzt wird. Dieses Ergebnis überrascht, da die Umsätze der anderen Liganden, welche tetra-*tert*-butyl-Salicylaldehyd enthalten, meist wesentlich niedriger liegen. Es ist zu vermuten, dass sich durch die Ausrichtung des Brückenmoleküls und die insgesamt vier *tert*-Butylgruppen eine sterisch besonders günstige Konformation ergibt.

Erwartungsgemäß werden mit Salprenen schlechte Umsätze erhalten (vgl. Tabelle 14). Ursache ist auch hier wieder die größere Flexibilität des Liganden. Auch die Salmene ergeben niedrige Umsätze, obwohl diese nur zwei Kohlenstoffatome zwischen den Stickstoffatomen besitzen. Grund hierfür könnten die sterisch anspruchsvollen Methylgruppen sein, die einen Angriff des Metalls auf das Zentrum des Liganden blockieren.

3. Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

Tabelle 19: Gemittelte Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 50:1. (---: nicht vermessen)

						
	58	---	60	68	24	59
	56	---	48	57	18	10
	59	---	46	59	23	52
	63	---	47	55	23	44
	59	---	49	60	29	49
	39	---	45	55	25	46
	48	---	61	48	12	45
	53	---	57	53	13	47
	61	7	54	56	13	55
	7	2	73	29	5	55
	58	1	44	56	30	51
	46	7	50	36	12	44
	55	3	48	43	23	39
	56	4	64	58	17	6

Schaut man sich die Auftragung der Umsätze der ersten gegen die der zweiten Wiederholungsmessung an, so stellt man fest, dass in vielen Fällen bei der ersten Wiederholung die Umsätze höher liegen. Punkte, die im grün markierten Bereich liegen, zeigen, dass diese Messungen mit einer Toleranz von 5% übereinstimmen.

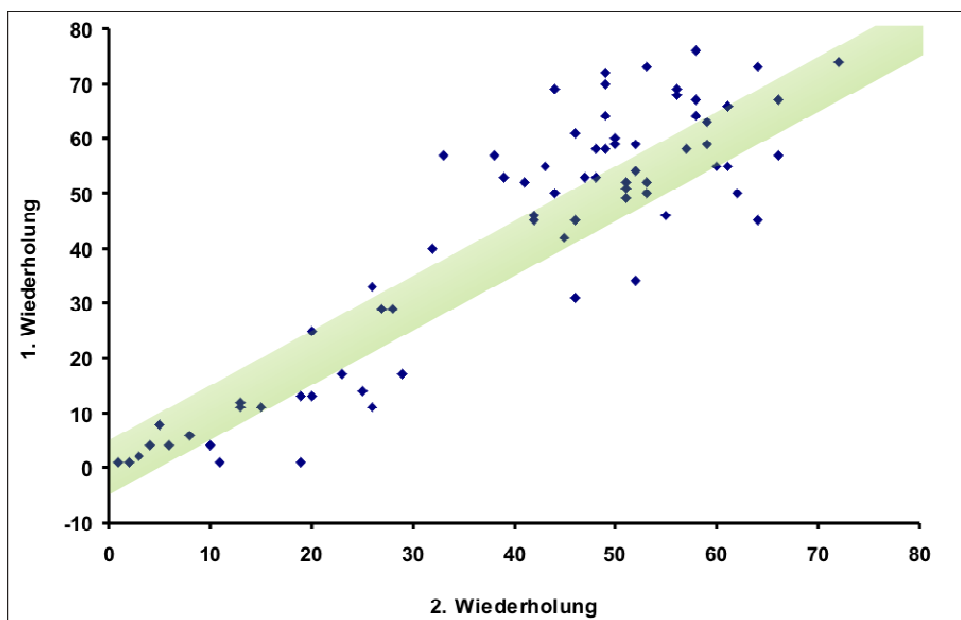


Abbildung 81: Korrelation der Umsätze der beiden Wiederholungsmessungen (24 h CV) der Oxidation von MePhe. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.

Die Messungen der ersten Wiederholung wurden bei einer Raumtemperatur von etwa 10 °C durchgeführt. Die Werte dieser Messung liegen in Abbildung 81 oberhalb des grünen Bereiches. Betrachtet man die Kinetikkurven (vgl. Abbildung 82), so stellt man fest, dass nach 24 Stunden noch kein Plateau erreicht ist. Es wäre denkbar, dass die Bildung des Nebenproduktes gehemmt wird, so dass mehr Produkt gebildet werden kann, wobei dessen Bildung auch langsamer abläuft. Anhaltspunkt dafür ist, dass tatsächlich weniger kristallines Nebenprodukt beobachtet wurde.

Ursache für die Messpunkte, welche unterhalb des grünen Bereiches liegen, und somit anzeigen, dass der Umsatz bei der zweiten Wiederholung höher war, könnten die bereits erwähnten Inhomogenitäten der verwendeten Sensoren sein, da zudem auch nicht das gleiche Array für alle Messungen verwendet wurde. Eine zweite Fehlerquelle könnte im Abwiegen der Liganden zu finden sein, da diese für jede Messreihe neu eingewogen wurden.

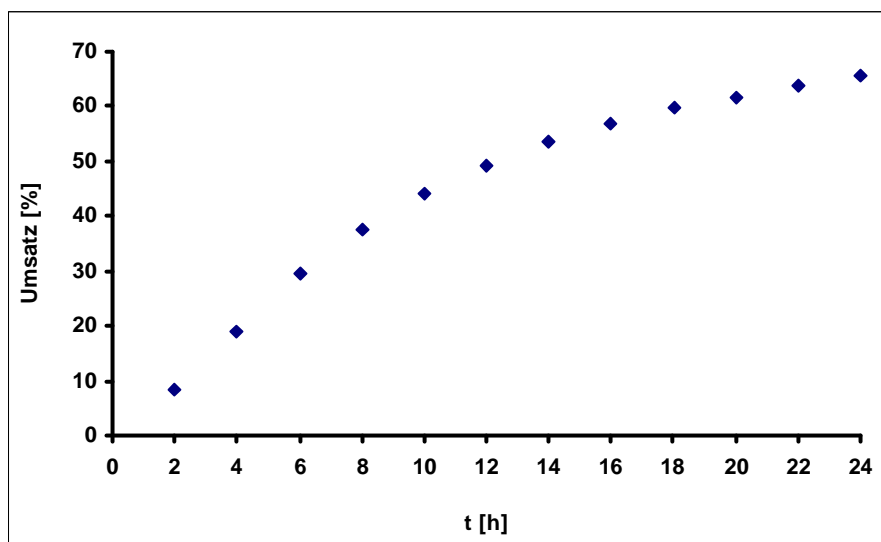


Abbildung 82: Reaktionskinetik der Oxidation von MePhe mit CoSalen bei 10 °C.

3.3.14 Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen mit *in situ* erzeugten Katalysatoren

Zur Vereinfachung des kombinatorischen Ansatzes sollten die Salen-Komplexe nicht aus den Metallionen und den vorgeformten Liganden gebildet werden, sondern direkt *in situ* aus den Salicylaldehyden, den Aminen und den Metallionen. Dazu sollte Co-H-Salophen als repräsentatives System verwendet werden. Es wurden nacheinander Salicylaldehyd, *o*-Phenylendiamin- und Cobalt(II)acetat-Lösung im molaren Verhältnis 2:1:1 zusammengegeben. Um einen Einfluss der Messfrequenz auf die Katalysefähigkeit von *in situ* erzeugten Komplexen feststellen zu können, wurde die Oxidation von MePhe mit Co-H-Salophen (Edukt/Katalysator-Verhältnis 50:1) cyclovoltammetrisch über 24 h untersucht. Es wurden auch hier alle 0.33, 0.5, 1, 2 und 4 h jeweils fünf Cyclen aufgezeichnet, sowie bei einer Reaktion lediglich nach 24 h. Abbildung 83 zeigt Reaktionskinetiken mit verschiedenen Messfrequenzen. Entgegen der Messungen mit vorgebildeten Liganden kann hier kein Kurvenverlauf wie in Abbildung 78 beobachtet werden. Die Endkonzentration von etwa sieben Prozent liefert dafür die Erklärung. Bei mehrtägigem Messen wäre das Erreichen einer Sättigungskurve zu erwarten. Dies ist allerdings für das Katalysatorscreening nicht akzeptabel, da in kurzer Zeit möglichst viele Ergebnisse erzielt werden sollen. Es konnte allerdings auch in diesem Fall gezeigt werden, dass die Bildung des Produktes nicht durch die Messfrequenz beeinflusst wird, bzw. ihr Einfluss geringer ist als der der inhärenten Messfehler.

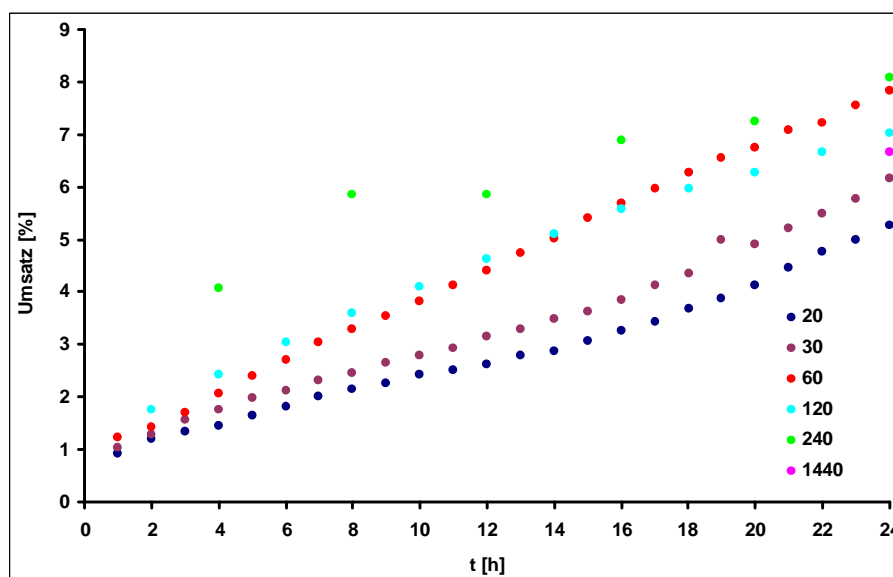


Abbildung 83: Reaktionskinetiken der Oxidation von MePhe mit *in situ* erzeugtem CoSalophen mit unterschiedlichen Messfrequenzen.

Zu klären galt zusätzlich, welche Zeit zur Bildung des Katalysators notwendig ist, um möglichst hohe Umsätze zu erhalten. Dazu wurden sechs Messungen durchgeführt, welchen unterschiedliche Bildungszeiten zu Grunde lagen. Die Messungen wurden 0, 15, 30, 60, 120 Minuten sowie 24 Stunden nach Zusammengeben von Salicylaldehyd-, *o*-Phenylendiamin- und Cobalt(II)acetat-Lösung gestartet, für jeweils 24 Stunden durchgeführt und die Umsätze bei der Katalyse bestimmt. Es wurde keine Abhängigkeit der Chinon-Endkonzentration von der Bildungszeit des Katalysators beobachtet, d.h. die Umsätze betrugen generell nur ca. 10 % derjenigen, die bei Katalysen mit vorgeformten Liganden erhalten wurden. Da eine zufriedenstellende *in situ*-Bildung der Liganden/Komplexe nicht gelang, wurden im Weiteren nur noch vorgeformte Liganden für die Komplexbildung eingesetzt.

3.3.15 Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit Co(II)-Komplexen mit veränderter Katalysatorkonzentration

Auch die Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol wurde nun mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 50:1 wiederholt. Die bereits schon beim Trimethylphenol getesteten Salmenliganden kamen hier ebenfalls zum Einsatz. Tabelle 20 gibt einen Überblick der erhaltenen Umsätze.

Abbildung 84 zeigt, inwiefern sich die Umsätze im Gegensatz zum Edukt/Katalysator-Verhältnis von 10:1 geändert haben. Der in Tabelle 18 angegebene Beschriftungsschlüssel hat auch hier Gültigkeit.

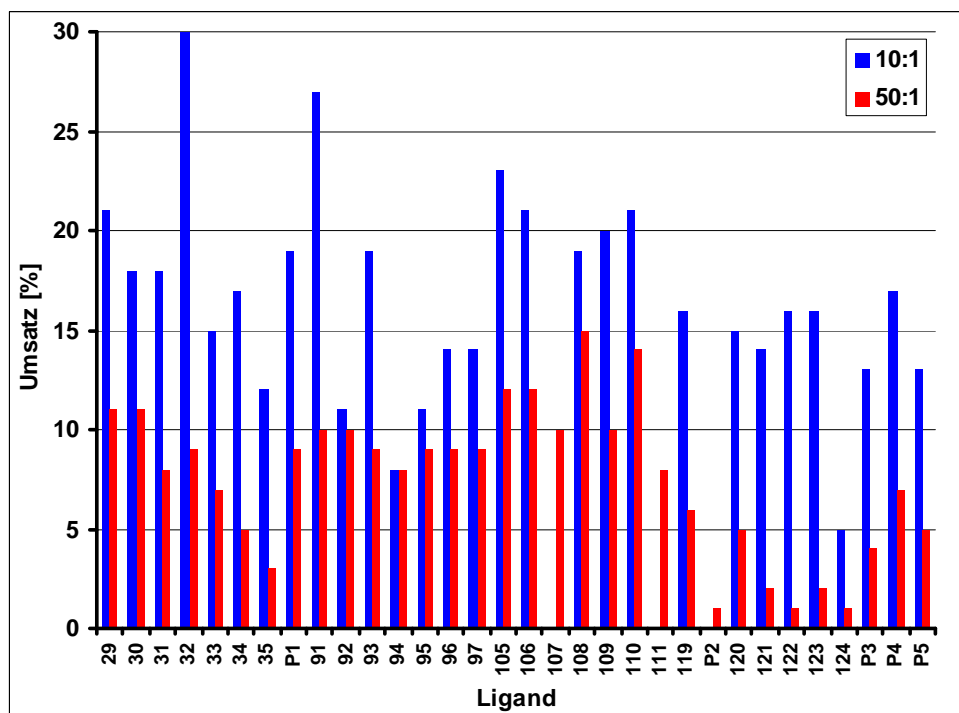







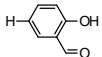
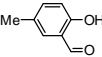
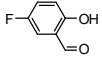
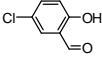
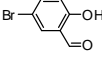
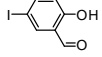
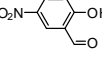
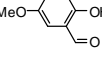
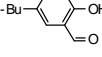
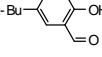
Abbildung 84: Direkter Vergleich der erreichten Umsätze bei der Oxidation von tBuPhe mit Edukt/Katalysator-Verhältnissen von 10:1 (blau) und 50:1 (rot).

Sehr deutlich erkennbar ist, dass die Umsätze nahezu aller getesteter Liganden weit unter denen mit höherer Katalysator-Konzentration liegen. Das liegt vor allem daran, dass die Messungen bereits nach acht Stunden beendet werden mussten, da sich das bildende dimere Nebenprodukt bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 50:1 vermehrt auf den Elektroden abschied und eine zuverlässige Bestimmung der Endkonzentration nicht mehr möglich war. Woran dies liegt, konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wurde zwar zunächst vermutet, dass das zuvor eingesetzte Ferrocen positiv auf die Unterdrückung der Bildung des Dimeren gewirkt haben könnte, dies konnte in weiteren Test allerdings ausgeschlossen werden, da in einer 50:1-Messung mit Ferrocen ebensoviel Nebenprodukt ausfiel wie in Messungen ohne Ferrocen.

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse der Oxidation des 2,6-Di-*tert*-butylphenol wurde sich in weiteren Messungen zunächst auf das Trimethylphenol beschränkt, da dieses weniger Nebenprodukt bildet und ohnehin wirtschaftlich relevanter ist.

3. Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

Tabelle 20: Umsätze der Oxidation von tBuPhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einer Edukt/Katalysator-Konzentration von 50:1. (---: nicht vermessen)

					
	10	10	12	4	6
	11	10	12	4	1
	8	9	10	4	5
	9	8	15	6	2
	7	9	10	5	1
	5	9	14	8	2
	3	9	8	1	1
	9	---	---	---	4
	---	---	---	---	7
	---	---	---	---	5

3.3.16 Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol mit Co(II)-Komplexen, *ex situ*-Messungen

Um zu verhindern, dass sich Nebenprodukt auf den Elektroden abscheidet, welches die Messwerte verfälscht, und um zu zeigen, dass der Messvorgang tatsächlich keinen Einfluss auf die Reaktion hat, wurden aus Teflonplatten *96-well-plates*, deren Abmessungen den Mikrotiterplatten der Mikrobiologie entsprechen, hergestellt (vgl. Kapitel 4.5.9). In diese wurden die frisch hergestellten Lösungen von 2,3,5-Trimethylphenol, Cobalt(II)acetat und den Liganden pipettiert und für 24 Stunden einer Sauerstoffatmosphäre exponiert. Die Lösungen wurden anschließend mithilfe eines 16er CV-Arrays vermessen. Sich bildendes kristallines Nebenprodukt verblieb beim Überführen der Reaktionslösung in die PDMS-Kammern des Arrays in der Teflonplatte zurück und konnte so nicht die Messungen (z.B.

durch Abdecken der Elektroden) stören. Somit konnte die genaue Konzentration des Produktes nach 24 Stunden bestimmt werden. Jeder Ligand wurde zwei Mal auf die Platte pipettiert, so dass pro Durchgang und Platte 6 x 8 Liganden doppelt gemessen werden konnten. Es wurden jeweils zwei Platten verwendet, um alle dargestellten Liganden auf einmal vermessen zu können. Insgesamt wurde die Messung drei Mal wiederholt und die Messwerte gemittelt. In der Auftragung der Umsätze der ersten gegen die der zweiten Wiederholungsmessung (Abbildung 85) ist zu erkennen, dass die Werte größtenteils im grünen Bereich liegen. Nur sehr wenige liegen darüber, einige darunter. Ursache dafür könnte wieder ein Temperaturunterschied sein, oder die bereits angesprochenen Inhomogenitäten der Arrays. Spitzenreiter ist auch hier das tetra-*tert*-butyl-*trans*-Salcyclohexen mit einem Umsatz von 77 Prozent.

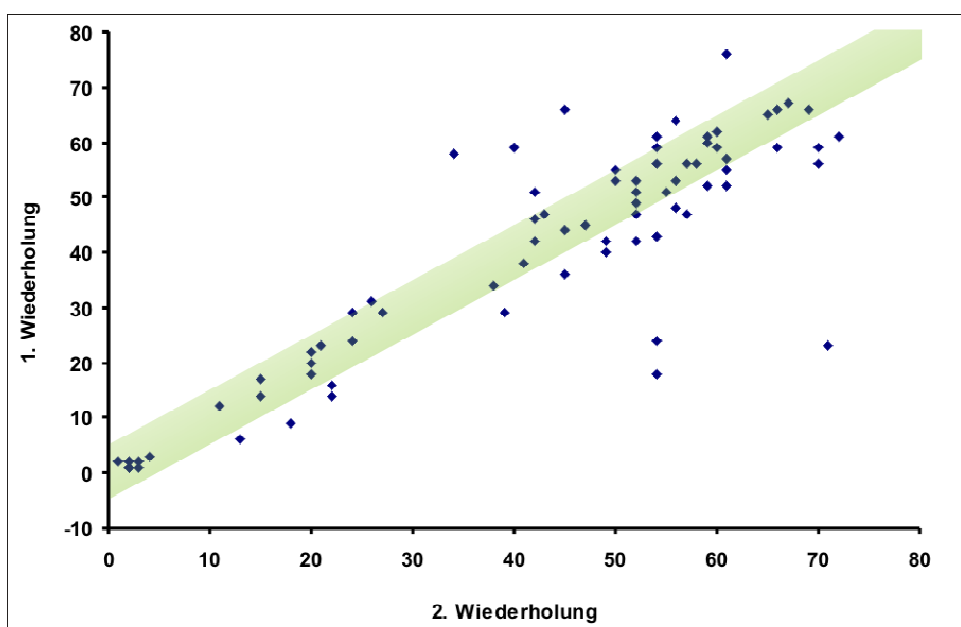






















Abbildung 85: Korrelation der Umsätze der beiden Wiederholungsmessungen (*ex situ*-Methode) der Oxidation von MePhe. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.

Trägt man die Mittelwerte der Ergebnisse der Messung, bei der 24 Stunden lang jede Stunde CVs aufgenommen wurden, gegen jene der *ex situ*-Methode auf (Abbildung 86), so lässt sich feststellen, dass die Hälfte der Werte im grünen Bereich, die andere Hälfte darunter liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Nebenproduktbildung bei der *ex situ*-Methode die Messungen nicht beeinflussen, da diese, wie bereits erwähnt, in der Teflonplatte verbleiben und so ein (vermeintlich) höherer Umsatz erreicht wurde. Die *ex situ*-Methode ist so eine gute Möglichkeit, in noch kürzerer Zeit viele Liganden hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Oxidation von Phenolen zu Benzochinonen zu katalysieren, zu screenen.

3. Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

Tabelle 21: Gemittelte Umsätze der Oxidation von MePhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 50:1. (---: nicht vermessen)

						
	57	---	69	66	26	63
	52	---	56	58	23	2
	53	---	57	58	21	53
	60	---	56	58	28	50
	54	---	46	59	26	56
	29	---	47	58	33	52
	32	---	54	49	15	41
	43	---	59	54	21	68
	52	10	50	66	22	67
	24	2	77	49	2	47
	55	2	45	45	30	58
	42	12	49	38	17	34
	55	2	51	42	23	47
	64	3	66	55	25	2

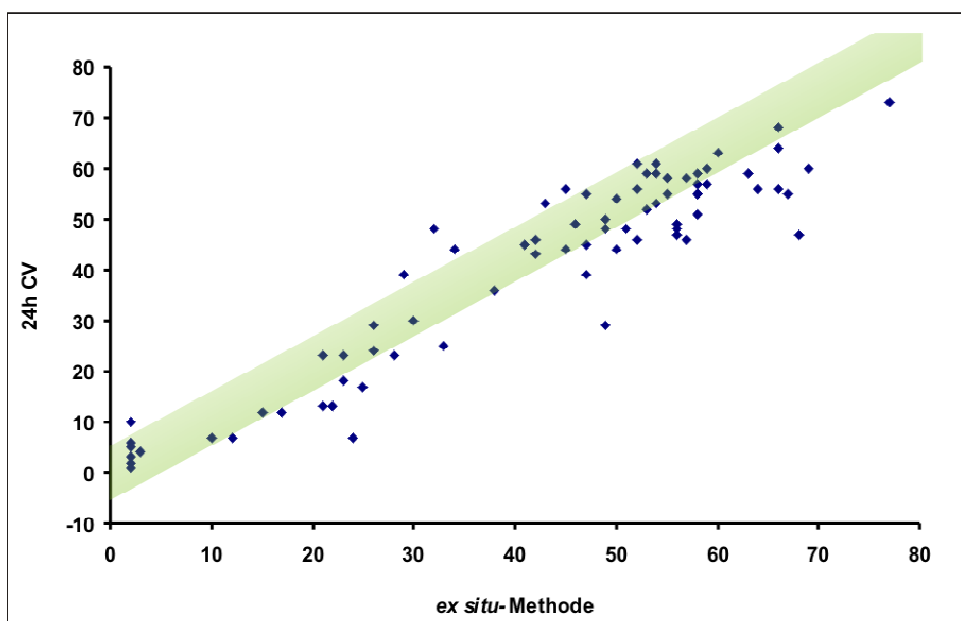


Abbildung 86: Korrelation der Mittelwerte der Umsätze der 24h-CV-Messung und der *ex situ*-Methode. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.

Da neben Cobalt(II)acetat noch andere Metallsalze zur Verfügung standen, sollten diese mit der *ex situ*-Methode untersucht werden, da diese am schnellsten alle Liganden erfassen kann.

3.3.17 Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol mit anderen Metall-Komplexen, *ex situ*-Methode





















Getestet wurden Kupfer(II)acetat, Mangan(II)acetat, Eisen(II)acetat, Palladium(II)acetat, Vanadylacetat, Wolfram(V)ethoxid und Molybdän(VI)acetylacetonat. Bei diesen Verbindungen konnten lediglich, wenn überhaupt, stöchiometrische Umsätze von 1-2 Prozent festgestellt werden. Auch wenn diese Metalle prinzipiell Salen-Komplexe bilden können, sind sie für die Oxidation von Phenolen nicht geeignet.

3.3.18 Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit Co(II)-Komplexen, *ex situ*-Methode

Nachdem die *ex situ*-Methode etabliert wurde, sollte sie nun auch auf die Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol angewendet werden, welches, wie bereits beschrieben, eine große Menge Nebenprodukt bildet, das die Elektroden zusetzt und die Messwerte verfälscht.

3. Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

Tabelle 22: Gemittelte Umsätze der Oxidation von tBuPhe mit den entsprechenden Co-Komplexen mit einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 50:1. (---: nicht vermessen)

						
	23	---	34	29	13	29
	26	---	25	26	14	8
	20	---	27	23	10	27
	22	---	26	23	12	29
	21	---	19	23	14	22
	15	---	18	23	14	21
	17	---	26	24	9	16
	26	---	27	34	14	22
	27	16	23	27	13	23
	13	3	33	22	3	29
	27	5	23	24	15	23
	18	15	22	21	13	19
	32	4	21	21	13	21
	25	7	30	20	10	9

Die gleichen Liganden, wie sie bereits für das 2,3,5-Trimethylphenol verwendet wurden, kamen auch hier zum Einsatz. Es bildeten sich beträchtliche Mengen Nebenprodukt, welches sich am Boden der Teflonplatte abschied. Die Messungen wurden zwei Mal wiederholt und die Werte gemittelt (Tabelle 22). Die ermittelten Umsätze liegen erwartungsgemäß wesentlich höher. Spitzenreiter ist hier H-*trans*-Salcyclohexen zusammen mit Methoxy-*cis*-Salcyclohexen, gefolgt von tetra-*tert*-butyl-*trans*-Salcyclohexen.

3.3.19 Vergleich der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol

Werden die Umsätze der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol, welche mittels *ex situ*-Methode erhalten wurden, gegeneinander aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung 87 dargestellte Zusammenhang.

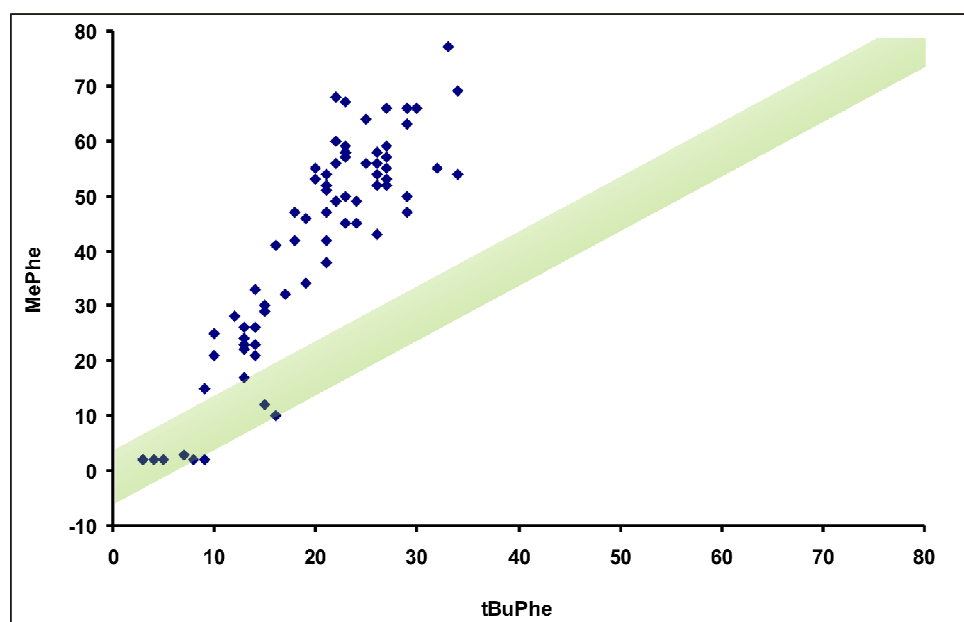


Abbildung 87: Korrelation der Mittelwerte der Umsätze der Oxidation von MePhe und tBuPhe erhalten mit der *ex situ*-Methode. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.

Nahezu alle Messwerte liegen oberhalb des grünen Bereiches, was zeigt, dass die Umsätze mit 2,3,5-Trimethylphenol wesentlich höher sind als jene mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol. Es zeigt aber auch, dass prinzipiell diejenigen Komplexe, welche mit tBuPhe zu (verhältnismäßig) hohen Umsätzen führen, dies auch mit MePhe tun. Allerdings gibt es keine einheitliche Reihenfolge, wobei der Ligand, der den höchsten Umsatz mit MePhe erreicht,

zumindest unter den drei besten des tBuPhe ist. Für jedes zu vermessene Phenol muss der beste Ligand neu bestimmt werden, wobei aber von vornherein bestimmte Ligandengruppen ausgeschlossen werden können, da diese für MePhe und tBuPhe schlechte Umsätze erzielt haben.

3.3.20 Umsatzbestimmung der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit ausgewählten Co(II)-Komplexen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie

Um zu zeigen, dass die per Cyclovoltammetrie erhaltenen Resultate auch tatsächlich den realen Werten entsprechen, sollte die Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht werden. Dazu wurden zunächst jeweils zwei Liganden pro Phenol ausgewählt. Es wurde analog der *ex situ*-Methode verfahren. Edukt, Leitsalz, Cobalt(II)acetat und der entsprechende Ligand (jeweils in den gleichen Mengen, wie zum Screenen) wurden in 1 mL DMF- d_7 gelöst und jeweils 100 μL in 10 Felder der Teflonplatte pipettiert. Diese wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur einer Sauerstoffatmosphäre exponiert. Anschließend wurden die Lösungen per CV vermessen und in NMR-Röhrchen überführt. Zusätzlich wurde auf gleiche Weise mit H-Salen als Ligand verfahren, welcher das Standardsystem darstellt.²¹⁸ Zum Vergleich wurden in 50 mL Schlenkkolben in gleichen Konzentrationen Ligand, Cobalt(II)acetat und das entsprechende Phenol in jeweils 2 mL DMF gelöst, 24 Stunden bei Raumtemperatur und Sauerstoffatmosphäre (Ballon) gerührt und ebenfalls mittels ^1H -NMR ausgewertet (NMR 2).

Tabelle 23: Erhaltene Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit verschiedenen Liganden verglichen mit ^1H -NMR-Ergebnissen. NMR2: Im Kolben durchgeführte Reaktion.

Ligand	MePhe			tBuPhe		
	CV	NMR	NMR 2	CV	NMR	NMR 2
H-Salen	56	41	99	24	23	85
H- <i>trans</i> -Salcyclohexen	70	56	99	31	29	99
H- <i>cis</i> -Salcyclohexen	64	48	99	---		
OMe- <i>cis</i> -Salcyclohexen	---			29	28	96

Während die Ergebnisse der CV-Messung der *ex situ*-Methode von tBuPhe mit den aus den ^1H -NMRs ermittelten sehr gut übereinstimmen, weichen sie bei MePhe um etwa 15%

voneinander ab. Grund dafür könnte die bereits erwähnten Inhomogenitäten des Sensorarrays sein. Es konnte aber gezeigt werden, dass die ausgewählten Liganden tatsächlich höhere Umsätze als Salen erbringen und MePhe als Substrat besser geeignet ist als tBuPhe. Auch bei der Oxidation, welche 24 h gerührt wurde zeigt sich, dass mit MePhe höhere Umsätze erreicht werden und die beiden getesteten Liganden mit tBuPhe mehr Produkt erbringen als das unsubstituierte Salen.

Um die wirtschaftliche Relevanz der Katalyse hervorzuheben, wurde ein weiteres NMR-Experiment durchgeführt. In 50 mL Schlenkkolben wurden Ligand, Cobalt(II)acetat und das entsprechende Phenol mit einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1 eingewogen, in jeweils 2 mL DMF gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur und Sauerstoffatmosphäre (Ballon) gerührt. Die Eduktkonzentration betrug dabei, statt der beim Screenen verwendeten 400 mmol/L, rund 2.7 mol/L, was einer etwa 7-fach höheren Konzentration entspricht und den Prozess somit wirtschaftliche interessanter macht. Nach 4, 8, 12 und 24 Stunden wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

Tabelle 24: NMR-spektroskopisch bestimmte Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei RT.

Ligand	MePhe				tBuPhe			
	4 h	8 h	12 h	24 h	4 h	8 h	12 h	24 h
H-Salen	23	32	35	42	11	33	48	69
H- <i>trans</i> -Salcyclohexen	29	35	37	42	23	38	49	67
H- <i>cis</i> -Salcyclohexen	26	34	37	44	---			
OMe- <i>cis</i> -Salcyclohexen	---				22	33	38	44

Überraschend ist hier, dass mit MePhe deutlich niedrigere Umsätze erreicht werden und nur ein Ligand unwesentlich besser ist als Salen. Mit tBuPhe ist das Salen am Besten. Auffällig bei der Oxidation von tBuPhe war, dass sich bereits nach vier Stunden die Lösung trübte und ein Feststoff ausfiel. Dabei handelte es sich um das Produkt. Der Anteil an dimerem Nebenprodukt (ausgehend von tBuPhe) beläuft sich bei dieser Reaktion auf 2-6 %.

Abbildung 88 zeigt eine graphische Auftragung der erhaltenen Umsätze gegen die Zeit. Bei Salen mit tBuPhe ist ein sehr steiler Anstieg zu verzeichnen, wobei bei sämtlichen Liganden,

welche die Oxidation von MePhe katalysieren, der Großteil an Produkt bereits nach 4 Stunden gebildet wurde und sich der Umsatz danach nur noch wenig erhöht.

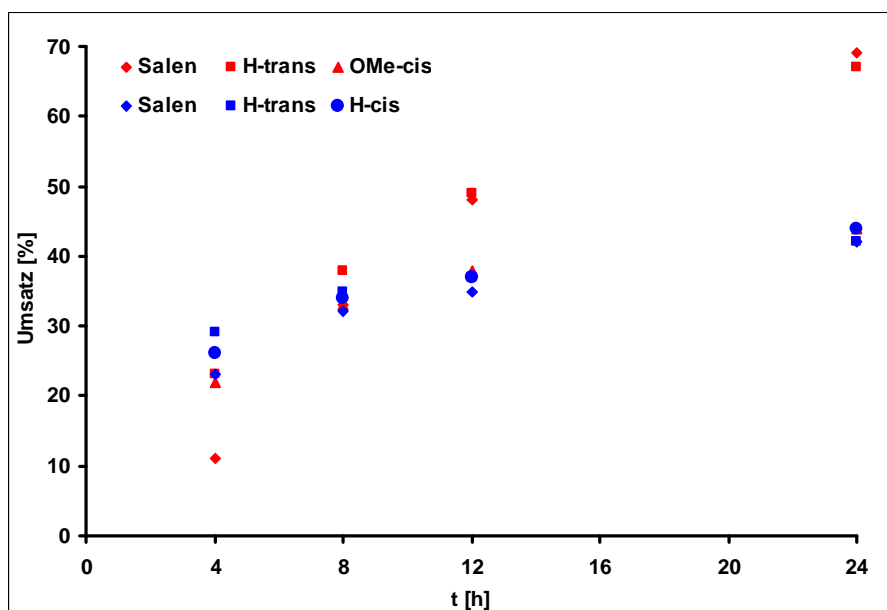


Abbildung 88: Erhaltene Umsätze der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (blau) und 2,6-Di-*tert*-butylphenol (rot) mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei RT.

Um die Reaktionszeit zu verkürzen, wurde die Oxidation mit dem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1 bei 50°C wiederholt. Es wurde über acht Stunden jede Stunde ein NMR-Spektrum aufgenommen. Ein weiteres NMR-Spektrum wurde nach 24 h gemessen.

Tabelle 25: Erhaltene Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol und 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50°C.

Zeit [h]	MePhe			tBuPhe		
	Salen	H-trans	H-cis	Salen	H-trans	OMe-cis
1	10	9	16	21	16	8
2	16	15	30	31	20	15
3	19	19	38	38	24	17
4	21	21	43	43	25	18
5	23	23	46	49	28	19
6	24	23	50	51	30	20
7	25	25	51	49	34	20
8	26	26	53	59	35	21
24	32	33	66	75	49	23

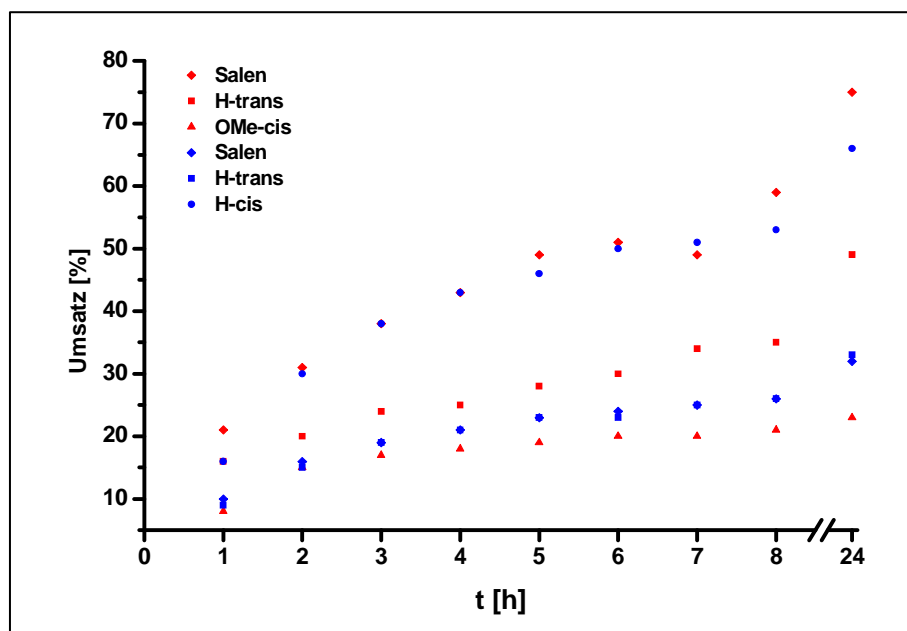


Abbildung 89: Erhaltene Umsätze (in %) der Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol (blau) und 2,6-Di-*tert*-butylphenol (rot) mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50 °C.

Prinzipiell treten hier die gleichen Gesetzmäßigkeiten auf wie bei der Oxidation bei Raumtemperatur. *t*BuPhe erzielt generell höhere Umsätze als MePhe und mit Salen als Katalysator die höchsten. Bei MePhe ist das H-*cis*-Salcyclohexen der beste Ligand. Auffällig ist jedoch, dass die Umsätze mit MePhe deutlich geringer sind als bei der Oxidation bei Raumtemperatur. Ausnahme bildet hier H-*cis*-Salcyclohexen. Dafür konnte keine Erklärung gefunden werden. Die Umsätze mit *t*BuPhe liegen ebenfalls, mit Ausnahme von Salen, niedriger. Bereits nach einer Stunde fiel wieder das rote Produkt aus, gemischt mit Nebenprodukt. Dieses ist hier deutlich erhöht. Abbildung 90 verdeutlicht dies. So werden bei allen drei Liganden nach 24 Stunden mindestens 20 Prozent Nebenprodukt verzeichnet. Die teilweise schwankenden Werte könnten daher rühren, dass die Lösung mit der Zeit eher eine viskose Suspension (ausfallendes Produkt und Nebenprodukt) wurde, und so die Entnahme einer Probe aus der Mitte des Kolbens fehlerbehaftet sein könnte.

Schaut man sich die Verhältnisse von Produkt zu Nebenprodukt an (Abbildung 91), so stellt man fest, dass hier zwar ebenso Schwankungen vorliegen, das Verhältnis aber stetig kleiner wird. Nach 24 Stunden beträgt das Verhältnis bei OMe-*cis*-Salcyclohexen nahezu 1, was bedeutet, es wurde ebenso viel Produkt wie Nebenprodukt gebildet. Salen hingegen hat ein Verhältnis von etwa vier.

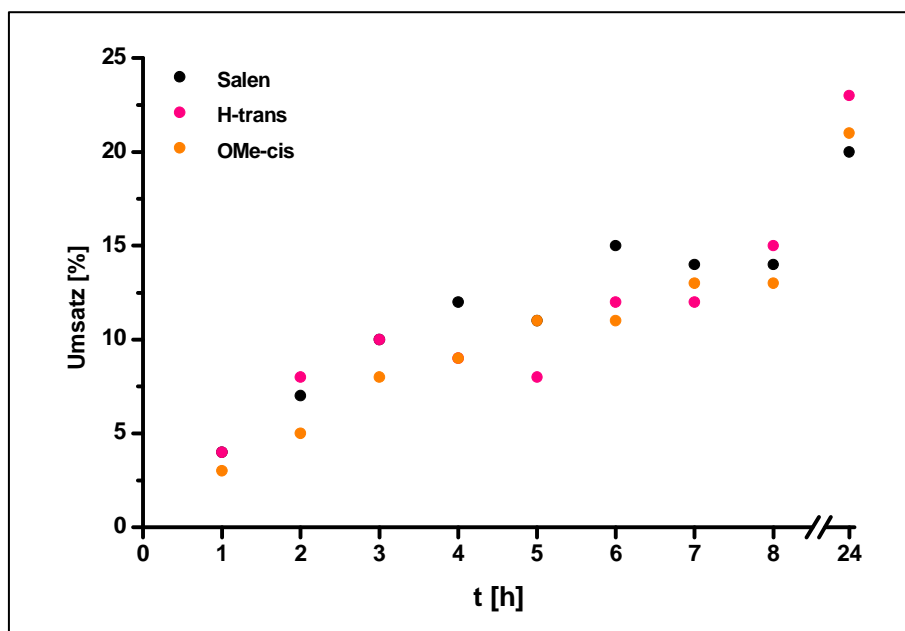


Abbildung 90: Erhaltene Umsätze (in %) an Nebenprodukt der Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50 °C.

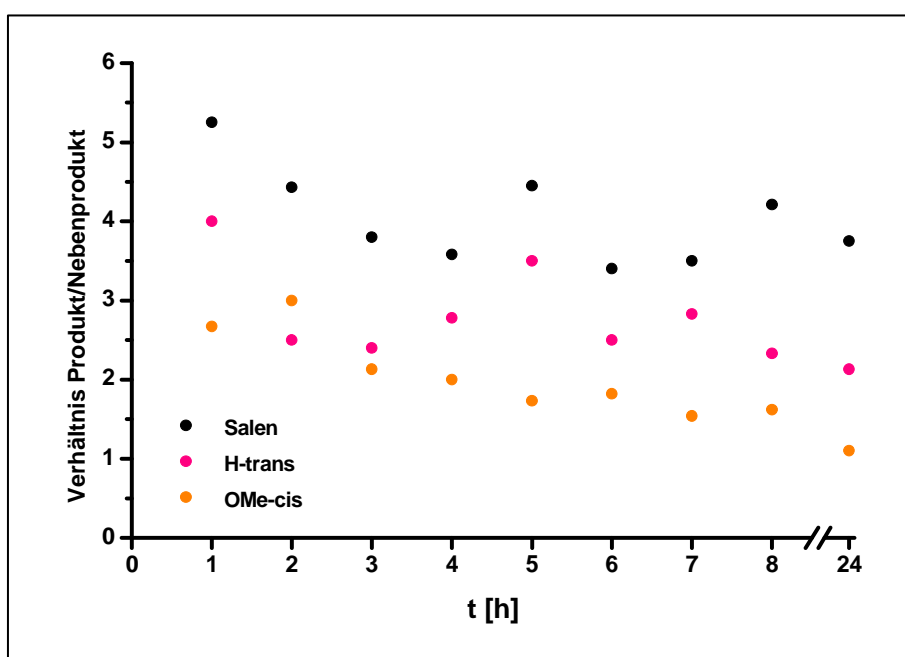


Abbildung 91: Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukt der Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butylphenol mit verschiedenen Liganden bei einem Edukt/Katalysator-Verhältnis von 500:1, bei 50 °C.

Es kann also gesagt werden, dass die Oxidation von Phenolen recht komplex verläuft und keine allgemeingültigen Aussagen über Konzentration und Temperatur in Bezug auf hohe Ausbeuten gemacht werden können.

4 Experimenteller Teil

4.1 *Verwendete Geräte*

4.1.1 AFM

AFM-Aufnahmen wurden mit einem Solver-Pro der Firma *NT-MDT* aufgenommen. Es wurde ausschließlich im Non-Contact Mode gemessen, mit Frequenzen zwischen 2 und 0.5 Hz. Die Siliciumspitze war mit hochreflektierendem Gold beschichtet.

4.1.2 TEM

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem JEOL JEM 1011 mit einer Beschleunigungs-Spannung von 100 kV aufgenommen.

4.1.3 REM

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem Mikroskop der Fa. *Leo*, Typ 1525 FE, aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 5 keV. Die Proben wurden mit einem leitenden Kleber auf Glas fixiert und mit Kohlenstoff bedampft.

4.1.4 NMR

Die NMR-Spektren wurden mit einem 300 MHz Multikern-Spektrometer „AVANCE 300 A“ der Firma *Bruker* aufgenommen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.2 *Lösungsmittel*

Die in dieser Arbeit als abs. Lösungsmittel bezeichneten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Erhitzen bzw. durch Rühren über den jeweiligen Trocknungsmitteln getrocknet. Während des Trocknungsvorganges wurden diese Lösungsmittel mit Stickstoff gesättigt. Es wurden folgende Trocknungsmittel verwendet:

Calciumhydrid: DMM, DMF

Natrium-Kalium-Legierung: THF

Magnesiummethanolat : Ethanol

Magnesiummethanolat: Methanol

4.3 Ellipsometrie

Als Substrat für die Ellipsometrie kamen Siliciumwafer mit einer Goldschicht von 200 nm Dicke zum Einsatz. Eine 5 nm dicke Chromschicht diente dabei als Haftvermittler. Die Substrate wurden in ca. 1 cm x 3 cm große Stücke gebrochen und jeweils elliptische Messpunkte markiert. Die Substrate wurden gründlich mit Ethanol gespült, in einem Druckluftstrom getrocknet und anschließend für 25 s mit einem Wasserstoffplasma behandelt. Die Bestimmung der Substratparameter n und k der Goldschicht erfolgte sofort, da anderenfalls Adsorbate aus der Raumluft die Werte verfälschen. Zum Einsatz kam ein SE 400 der Fa. *Sentech Instruments GmbH*, mit einem Einfallswinkel von 70° und einer Wellenlänge von 633 nm. Zur Schichtdickenbestimmung wurden die Substratparameter geladen und ein komplexer Brechungsindex der Monoschicht mit einem Realteil n von 1.55 und einem Imaginärkoeffizienten k von 0 angenommen.

4.4 Metallierung organischer Monoschichten

4.4.1 Herstellung der organischen Monoschichten

4.4.1.1 (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (MPS)

In eine siedende Lösung aus 400 mL 2-Propanol, 10 mL Wasser und 10 mL MPS wurden die zuvor in einer frisch angesetzten Lösung von konzentrierter H_2SO_4 und 30%iger H_2O_2 (3:1) gereinigten Objektträger für 10 min eingetaucht, mit 2-Propanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und bei 100°C im Trockenschrank für 10 min gelagert. Diese Prozedur wurde 2 Mal wiederholt.

4.4.1.2 Aromatische Thiole

Die Goldsubstrate wurden in eine Lösung aus 8.4 mmol/L Hexadecanthiol in Ethanol für 1 Minute eingelegt, mit Ethanol gespült und im Wasserstoffplasma gereinigt. 1 mM Lösungen der SAM-bildenden Moleküle **1-11** in abs. Ethanol bzw. abs. THF wurden unter Schutzgasatmosphäre hergestellt. Die gereinigten Substrate wurden für 24 h in diesen Lösungen eingelegt (Kolben mit Alufolie umwickelt), mit Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und bis zur weiteren Verarbeitung dunkel gelagert.

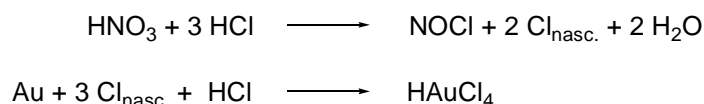
4.4.2 Herstellung der Nanopartikel

4.4.2.1 *Palladium-NP*³⁵

Bei 30 °C wurden in einer Mischung von THF und Toluol (5:1, 80 mL) Palladiumacetat (2.00 g, 8.91 mmol) und Tetraoctylammoniumbromid (1.22 g, 2.23 mmol) suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 10 ml Ethanol gegeben und die Reaktionsmischung wurde bei 70 °C für 20 h gerührt. Danach wurde langsam weiteres Ethanol (40 mL) zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend wurde die Lösung auf RT abgekühlt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als schwarzes Pulver gewonnen.

Die Nanopartikel wurden in Toluol gelöst, um sie zum Mikrokontaktstempeln zu verwenden.

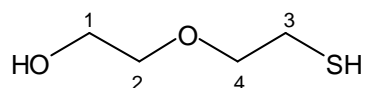
4.4.2.2 *Herstellung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**12**)*



11.1 g Goldpulver wurden in 138 mL Königswasser (konz. HCl/konz. HNO₃ 3:1) gelöst, dabei entstanden nitrose Gase. HCl wurde bei 46 mbar und 38 °C destillativ entfernt. Um die Salpetersäure restlos zu vertreiben, wurden 80 mL konz. HCl zu der Lösung gegeben und bei 36 mbar und 37 °C wieder destillativ entfernt. Dieser Vorgang wurde ein Mal wiederholt. Der verbliebene Rückstand enthielt das gewünschte Produkt und wurde im Exsikkator getrocknet, anfangs über KOH, danach über Phosphorpentoxid. Die Umsetzung von Gold zu orangem **12** erfolgte quantitativ.

4.4.2.3 *Citrat-NP*^{91,120-122}

Zu 100 mL H₂O wurde 1 mL einer 1%igen wässrigen Lösung von **12** unter starkem Rühren gegeben. Nach 1 Minute wurde erneut 1 mL der 1%igen wässrigen Natriumcitratlösung gegeben. Nach einer weiteren Minute wurde 1 mL einer 0.075%igen NaBH₄-Lösung in 1%iger Natriumcitratlösung zugefügt, wobei sich die leicht gelbliche Lösung weinrot färbt. Es wurde 5 Minuten weitergerührt und die Lösung anschließend bei 4 °C bis zur weiteren Verwendung gelagert.

4.4.2.4 2-(2-Mercaptoethoxy)-ethanol (**13**)

In Argon-Atmosphäre wurden 9.00 g (72.6 mmol) 2-(2-Chloroethoxy)ethanol und 8.10 g (107 mmol) Thioharnstoff in 60 mL N₂-gesättigtem Wasser gelöst. Diese wurde für 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. 18 g NaOH-Plätzchen, gelöst in 90 mL N₂-gesättigtem Wasser, wurden zu der Lösung gegeben. Anschließend wurde die Lösung weitere 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Danach wurde auf 0 °C abgekühlt und mit konz. HCl ein pH-Wert von 4 eingestellt. Es wurde 3 Mal mit je 60 mL CHCl₃ extrahiert und 2 Mal mit je 60 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 5.37 g (43.9 mmol, 60 %, Lit.: 75%²⁴⁰) **13** als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 3.62 (t, 2H, ³J = 4.5 Hz, H1), 3.52 (t, 2H, ³J = 6.3 Hz, H4), 3.47 (t, 2H, ³J = 4.5 Hz, H2), 3.18 (s, 1H, OH), 2.61 (br, 2H, H3), 1.53 (s, 1H, SH) ppm.

4.4.2.5 2-(2-Mercaptoethoxy)-ethanol-NP¹¹¹

0.13 g (1.07 mmol) **13** und 0.11 g (0.32 mmol) **12** wurden in 50 mL Isopropanol gelöst. Es entstand eine gelb gefärbte Lösung. Zu der stark gerührten Lösung wurden 0.33 g NaBH₄, gelöst in 5 mL Methanol, gegeben, wobei diese sich dunkel violett färbte. Die Reaktionslösung wurde 2 h weiter gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Niederschlag durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt, 2 Mal mit Isopropanol resuspendiert und dann getrocknet. Die lila Nanopartikel wurden mit wenig Wasser aufgenommen, durch Spritzenfiltration gereinigt und bei 4 °C aufbewahrt.

4.4.2.6 4-Mercaptobenzoessäure-NP¹²⁴

Bei RT wurden zu 20 mL einer gelben Lösung von **12** (0.053 M) in Methanol unter starkem Rühren 20 mL einer Mercaptobenzoessäure-Lösung (0.095 M) in Methanol gegeben. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung nicht, es fiel jedoch ein farbloser flockiger Niederschlag aus. Anschließend wurden 10 ml Essigsäure zu der Reaktionslösung gegeben. Als nächstes wurden 10 mL einer NaBH₄-Lösung (0.891 M) in Methanol zugefügt. Der Niederschlag löste

sich auf und die Lösung färbte sich schwarz. Außerdem entstanden Blasen durch H₂-Entwicklung und die Lösung erwärmte sich. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei RT gerührt, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde durch Zentrifugieren vom Lösungsmittel entfernt und 3 Mal mit Et₂O gewaschen. Der Feststoff wurde getrocknet und anschließend mit wenig Wasser aufgenommen. Mit NH₃ (konz.) wurde ein pH-Wert von 8-9 eingestellt. Die braune Lösung wurde durch Spritzenfiltration gereinigt und dann bei 4 °C gelagert.

4.4.2.7 *Tiopronin-NP*¹²⁵

0.31 g (0.80 mmol) **12** und 0.38 g (2.40 mmol) Tiopronin wurden in 35 mL Methanol/Essigsäure (6:1) gelöst, so dass eine rot gefärbte Lösung entstand. Unter Rühren wurden anschließend vorsichtig 0.6 g (16.0 mmol) NaBH₄ in 15 mL Wasser zu der Reaktionslösung gegeben. Es trat eine heftige H₂-Entwicklung ein und die Reaktionslösung färbte sich sofort schwarz. Die Lösung wurde 45 min bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, das Produkt mit Isopropanol gewaschen und anschließend getrocknet. Die Nanopartikel wurden mit wenig Wasser aufgenommen und durch Spritzenfiltration gereinigt. Die braune Lösung mit den Nanopartikeln wurde bei 4 °C gelagert.

4.4.2.8 *Glutathion-NP*¹²³

120 mL einer gelben Lösung von **12** (1.1 mM) in Methanol wurden zu 80 mL einer wässrigen Glutathion-Lösung (5.00 mM) gegeben, so dass eine farblose Suspension entstand. Diese Suspension wurde weitere 15 min gerührt. Dann wurden 10 mL wässrige NaBH₄-Lösung (0.60 M) zugegeben, wobei ein Farbumschlag nach schwarz zu beobachten war. Die Lösung wurde weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, die Nanopartikel mit *N,N'*-Dimethylformamid gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Mit wenig Wasser wurden die braunen Nanopartikel aufgenommen, durch Spritzenfiltration gereinigt und bei 4 °C gelagert.

4.4.2.9 *Micro-Contact Printing von Nanopartikeln*

Die ultraschall-gereinigten PDMS-Stempel mit einem Muster von 3x3 µm Quadraten wurden, mit Ausnahme des Stempels für die Palladium-Nanopartikel, vor der Benutzung im Plasma-Cleaner hydrophilisiert. Dies erfolgte mit Hilfe eines Luft-Plasmas für 25 s bei einem Druck

zwischen 0.5 mbar und 1 mbar. Zum Stempeln wurden sie für 20 Sekunden in die entsprechende Nanopartikellösung getaucht und im Stickstoffstrom getrocknet. Das Tauchen wurde 2 Mal wiederholt. Der Stempel wurde anschließend mit dem SAM-beschichteten Goldsubstrat für 30 s in Kontakt gebracht, um eine lateral strukturierte Nanopartikelschicht zu erhalten. Es wurde nur sehr leichter Druck angewandt.

4.4.3 Stromlose Goldabscheidung

4.4.3.1 *Herstellung von $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ ¹⁵⁶ (**14**)*

2.51 g (6.37 mmol) **12** wurden in 20 mL Wasser gelöst und mit 2.00 g (50 mmol) Magnesiumoxid ($\geq 98\%$, gebrannt) versetzt. Die orange Suspension wurde auf 71 °C erhitzt und für 30 Minuten rühren gelassen. Das Präzipitat wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. 3.78 g (30.0 mmol) Na_2SO_3 wurden in 20 mL Wasser gelöst und das Präzipitat dazugegeben. Bei 74 °C wurde diese Suspension für 10 Minuten gerührt, wobei die Farbe von orange nach gelb und schließlich grau umschlug. Es wurde heiß filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Von der farblosen $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ -Lösung wurde der Goldgehalt durch Dreifachbestimmung ermittelt. Dazu wurden drei mal je ½ mL Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, kurz aufkochen gelassen, das Gold abfiltriert, drei mal mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und ausgewogen. Die Umsetzung von **12** zur farblosen Lösung aus **14** erfolgte quantitativ.

4.4.3.2 *Abscheidung mittels HAuCl_4 -Bad*

Die Goldabscheidung erfolgte durch Eintauchen der gestempelten Substrate in eine Lösung aus **12** für 10 min. Die Lösung wurde aus 5 mL einer 1%-igen wässrigen Lösung von **12** und 5 mL einer wässrigen 40 mM $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Lösung hergestellt, die für jede Abscheidung frisch angesetzt wurde. Während der Abscheidung wurde die Lösung gerührt. Danach wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser abgespült und mit Druckluft getrocknet.

4.4.3.3 *Abscheidung mittels $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ -Bad*

Die Goldabscheidung erfolgte durch Eintauchen der gestempelten Substrate in eine Lösung aus **14** für 10 min. Die Lösung wurde aus 5 mL einer 1%-igen wässrigen Lösung aus **14** und 5 mL einer gesättigten wässrigen $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Lösung hergestellt, die für jede Abscheidung frisch angesetzt wurde. Bei Zugabe von **14** färbte sich die Lösung kurz schwach gelb.

Während der Abscheidung wurde die Lösung gerührt. Danach wurden die Substrate mit entionisiertem Wasser abgespült und mit Druckluft getrocknet.

4.4.4 CVD

Die gestempelten Substrate wurden für 180 min bei 75 °C bei Ölpumpenvakuum in die CVD-Kammer mit dem Trimethylphosphinogoldmethyl gelegt.

4.5 *Kombinatorische Sensorarrays*

4.5.1 Substratherstellung

Unter fließendem Wasser wurden Mikroskopie-Objekträger (2.5 cm x 7.5 cm) zunächst von Glasstaub gereinigt und anschließend für 15 min in eine frisch angesetzte Lösung von konzentrierter H_2SO_4 und 30%iger H_2O_2 (3:1) getaucht. Sie wurden mit destilliertem Wasser gründlich gespült und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet. Es wurde im Ultrahochvakuum per Elektronenstrahlverdampfung zunächst eine 2 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler mit einer Aufdampfrate von 0.1 nm/s aufgedampft, anschließend eine 50 nm dicke Goldschicht (Aufdampfrate von 0.2 nm/s). Danach wurden die Substrate staubfrei verpackt.

4.5.2 Photolithographie

Eine 4''-Siliziumscheibe (Wafer) wurde mittels Spin-Coating mit dem Photoresist SU-8 10 (*MicroChem Corp.*) beschichtet. Es wurden etwa 2-3 mL Photolack auf den Wafer gegeben. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug ca. 1000 U/min, die Spindauer 15 s. Auf einer Heizplatte wurde der Wafer 3 min lang auf 65 °C und 7 min auf 95 °C erhitzt. Die Belichtung erfolgte für 1 min mit einem MA-45 der Fa. *Karl Süss*. Danach wurde der Wafer erneut 1 min auf 65 °C und 3 min auf 95°C erhitzt. Der Wafer wurde in Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA, *MicroChem Corp.*) unter ständigem Umschwenken entwickelt, bis die Strukturen klar herausgelöst waren. Anschließend wurde er gründlich mit 2-Propanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und staubfrei verpackt.

4.5.3 Herstellung der PDMS-Stempel

100 g PDMS (SYLGARD® 184 Silicone Elastomer, *Dow Corning Corp.*) wurden gründlich mit 10 g SYLGARD® 184 curing agent (*Dow Corning Corp.*) verrührt und im Exsikkator im Vakuum entgast, bis die Blasenbildung beendet war. Der zuvor im Vakuum über Nacht mit einem fluorierten Alkyltrichlorsilan beschichtete Master wurde mit der strukturierten Seite nach oben in eine Petrischale gelegt und das PDMS-Gemisch darübergegossen. Die Schale wurde 3-16 Stunden bei 70°C im Trockenofen zum Aushärten gelagert. Dann wurde der Abguss vorsichtig vom Master gelöst und die Struktur als rechteckiger Stempel mit dem Skalpell ausgeschnitten.

4.5.4 Micro-Contact Printing zur Sensorherstellung

0.64 g (2.1 mmol) Hexadecanthiol (HDT) wurden in 250 mL Ethanol gelöst ($c = 8.4 \text{ mmol/L}$).¹² Die Ätzlösung wurde frisch aus gleichen Teilen zwei verschiedener Vorratslösungen hergestellt: in je 2 L Wasser wurden 224 g (3.39 mol, $c = 1.70 \text{ mol/L}$) Kaliumhydroxid (85%) und 99.2 g (0.40 mol, $c = 20 \text{ mol/L}$) Natriumthiosulfat-Pentahydrat bzw. 1.7 g (4.0 mmol, $c = 2.0 \text{ mmol/L}$) Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat und 13.2 g (40.1 mmol, $c = 20.1 \text{ mmol/L}$) Kaliumhexacyanoferrat(III) gelöst.¹² Der Stempel, welcher in der HDT-Lösung lagerte, wurde mit Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend ca. 20 s lang vorsichtig auf das Goldsubstrat gedrückt. Vor jedem Stempeln wurde der Stempel in der HDT-Lösung für 20 s in ein Ultraschallbad gestellt. Der für das Stempeln verwendete Objektträger wurde an der Kante, an der sich später die Steckerkontakte befanden, mit einem etwa 2 mm breiten Tesastreifen abgeklebt und für etwa 20 Minuten bei Raumtemperatur in die Ätzlösung getaucht, bis das Gold an den nicht mit dem SAM beschichteten Stellen aufgelöst war. Die Ätzlösung wurde dabei ständig gerührt. Anschließend wurden die Substrate mit Wasser und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.5.5 Plasma-Cleaning

Die Entfernung des SAM erfolgte mit Hilfe eines Wasserstoff-Plasmas. Mikrowellen-induziertes Plasma wurde durch einen *Harrick* Plasma Cleaner/Sterilizer PDG-32G erzeugt. Der Betriebsdruck wurde durch eine Vakuumpumpe (Vacuubrand RD 4) erzeugt. Ein permanenter Wasserstoffstrom wurde durch das integrierte Einlaßventil geregelt und auf etwa

0.5 bis 1 mbar (gemessen mit einem MKS PDR 2000 Dual Capacitance Manometer) eingestellt. Der Gasfluss wurde nicht detektiert.

4.5.6 Modifikation der Elektroden

4.5.6.1 *Galvanisches Verdicken mit Gold*

Das Sensor-Array wurde vor dem Galvanisieren zunächst im Wasserstoffplasma gereinigt. Als Bad wurde das kommerziell erhältliche Goldbad Auruna 530 verwendet. Alle Sensorfelder konnten gleichzeitig über die vor dem Ätzen mit Tesafilm abgedeckte Goldkante kontaktiert werden. Mittels eines Potentiostaten wurde eine Spannung von -1.5 V angelegt. Als Anode diente ein Platinnetz, welches in einem Abstand von ca. 1 cm von dem Sensor-Array platziert wurde. Die Dauer des Galvanisierens betrug 15 Minuten bei Raumtemperatur. Nach dem Galvanisieren wurde das Sensor-Array mit Wasser und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Danach wurde die Goldkante mit dem Ätzbad entfernt.

4.5.6.2 *Galvanisches Beschichten mit Blei*

Da nur die Referenzelektroden mit Blei beschichtet werden sollten, wurden auch nur die entsprechenden Kontaktpads kontaktiert. Als Bad wurde eine Lösung aus 1.35 g (5.06 mmol; $c = 0.10 \text{ mol/L}$) Blei(II)-carbonat, 0.28 g (4.0 mmol; $c = 0.77 \text{ mol/L}$) Bortrioxid, 6.0 g (34 mmol; $c = 0.68 \text{ mol/L}$) 50%iger Tetrafluorborsäure in Wasser und 10 mg Gelatine in 50 mL Wasser verwendet. Zum Galvanisieren wurde eine Spannung von -1.0 V angelegt. Als Anode diente ein Stück Bleiblech. Die Dauer des Galvanisierens betrug 60 Sekunden. Im Anschluss daran wurde das Sensor-Array mit Wasser und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.5.6.3 *Elektrolyse zu Bleihydrogenphosphat*

Das Sensor-Array wurde in 1 M Phosphorsäure getaucht, und nur die Kontaktpads der Referenzelektrode wurden kontaktiert. Für die Elektrolyse wurde eine Spannung von 0.5 V angelegt. Als Kathode diente ein Platindraht, welcher mit einem Abstand von ca. 1 cm angebracht wurde. Die Elektrolysedauer betrug 2 Sekunden bei Raumtemperatur. Im Anschluss daran wurde das Sensor-Array mit Wasser und Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.5.7 Synthese der substituierten Salicylaldehyde

Die Mengenangaben der AAVs werden nur exemplarisch angegeben und stimmen nicht mit den eingesetzten Mengen überein. Lediglich die molaren Verhältnisse wurden beibehalten. Mehrstufige Reaktionen bauen nicht zwangsweise aufeinander auf, da vielfach verschiedene Bedingungen getestet wurden und so unterschiedliche Mengen Edukt zum Einsatz kamen.

AAV 1: 100 mmol substituiertes Phenol, gelöst in 100 mL Wasser, wurden schrittweise mit 650 mmol Natriumhydroxid versetzt und zunächst auf 35 °C, anschließend eine Stunde auf 55 °C erhitzt. Es wurden unter Rühren 220 mmol Chloroform zugetropft und 1 h bei 70 °C gerührt, mit 20 mL Wasser verdünnt und mit 20 mL Salzsäure angesäuert, wobei ein weißer Feststoff (NaCl) ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal mit je 40 mL Dichlormethan gewaschen, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch eine Wasserdampfdestillation gereinigt.

AAV 2: 100 mmol substituiertes Phenol wurden unter Schutzgasatmosphäre in 50 mL abs. DMF gelöst. 176 mmol NaH wurden in abs. DMF suspendiert. Beide Ansätze wurden auf 0 °C heruntergekühlt und die NaH-Suspension wurde langsam der Phenollösung zugetropft. Es wurde eine Stunde rühren gelassen und 8.18 mL Methoxymethylchlorid zugegeben. Die Suspension wurde 72 Stunden bei RT gerührt, auf Eis gegeben und drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 M NaOH, 2 M HCl und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

AAV 3: 30 mmol des MOM-geschützten Phenols wurden unter Schutzgas auf -78 °C abgekühlt und 35 mL THF sowie 21 mL einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung (in Hexan) zugegeben. Die Suspension wurde eine Stunde bei -78 °C gerührt, woraufhin weitere 11 mL THF und 34 mmol DMF hinzugefügt wurden. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt, Wasser zugegeben und drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 M HCl und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert.

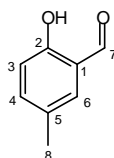
AAV 4: 20.5 mmol des MOM-geschützten Phenols wurden unter Schutzgas in 40 mL Diethylether gelöst und 16 mL (25 mmol) *n*-BuLi zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei

RT für 1 h gerührt, 4 g (54 mmol) Ameisensäureethylester zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 30 min unter Reflux erhitzt. Die Reaktion wurde mit verdünnter HCl gequencht und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert, über MgSO_4 getrocknet, eingengt und destilliert.

AAV 5: 25 mmol des geschützten Aldehyds wurden in 117 mL Methanol gelöst, mit 78 mL 2 M wässriger Essigsäure versetzt und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte über Säulenfiltration oder Umkristallisation.

AAV 6: 100 mmol substituiertes Phenol wurden unter Schutzgasatmosphäre in 100 mL Trifluoressigsäure gelöst und mit 200 mmol Urotropin versetzt. Die Lösung wurde 20 h gerührt, 115 mL H_2O und 56 mL 50%ige H_2SO_4 zugegeben und weitere 2 h gerührt. Es wurde Ethylacetat zugegeben und die organische Phase je vier Mal mit H_2O und 1 N HCl ausgeschüttelt, anschließend solange mit H_2O ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase neutral war. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

5-Methyl-2-hydroxybenzaldehyd (15)

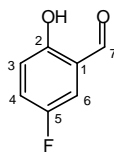


Nach AAV 1 wurden 6.03 g (44.3 mmol, 16%) des grauen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 53.5 °C (Ethanol); Lit.: 55 °C²⁴¹, 59-60 °C²⁴² (Ethanol)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.84 (s, 1H, H7), 9.84 (s, 1H, OH), 7.33 (m, 2H, H4, H6), 6.89 (dd 1H, $^3J = 9.1$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, H3), 2.33 (s, 3H, H8) ppm.

5-Fluor-2-hydroxybenzaldehyd (16)

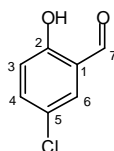


Nach AAV 1 wurden 3.37 g (24.1 mmol, 30%, Lit.: 22%²⁴³) des weißen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 82-84 °C (Ethanol); Lit.: 82-84 °C^{243,244}

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.78 (s, 1H, H7), 9.8 (s, 1H, OH), 7.26 (m, 2H, H4, H6), 6.97 (dd, 1H, ⁴J = 4.1 Hz, ³J = 8.6 Hz, H3) ppm.

5-Chlor-2-hydroxybenzaldehyd (17)

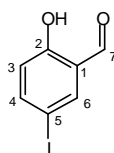


Nach AAV 1 wurden 5.37 g (34.3 mmol, 21%; Lit.: 46%²⁴⁵) des weißen Produkts erhalten.

Schmelzpunkt: 99-100 °C (Ethanol); Lit.: 104 °C²⁴⁵ (Ethanol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.64 (s, 1H, H7), 9.57 (s, 1H, OH), 7.26 (d, 1H, ⁴J = 2.6 Hz, H6), 7.19 (dd, 1H, ⁴J = 2.6 Hz, ³J = 8.9 Hz, H4), 6.68 (d, 1H, ³J = 8.9 Hz, H3) ppm.

5-Iod-2-hydroxybenzaldehyd (18)



- a) 1 mL (20.1 mmol) Salicylaldehyd wurden in 100 mL Essigsäure gelöst. Unter Rühren wurden 1.1 mL (21.0 mmol) Iodchlorid, gelöst in 50 mL Essigsäure, langsam zugetropft. Die Lösung färbte sich dunkel braun. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage bei RT und einen weiteren Tag bei 40 °C gerührt, wobei es sich dunkel rot-braun färbte. Die Lösung wurde vier Mal mit 200 mL Wasser und dreimal mit 100 mL Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wurde separiert, mit einer Natriumthiosulfatlösung gewaschen und

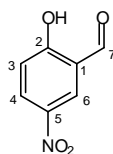
über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 2.27 g (9.2 mmol, 32%, Lit.: 87%²⁴⁶) des gelben Produkts erhalten.

- b) 8.8 g (72 mmol) Salicylaldehyd wurden in 45 mL Dichlormethan gelöst. Es wurden 11.61 g (71.5 mmol) ICl in 25 mL Dichlormethan zugetropft und über Nacht rühren gelassen. Zu der roten Lösung wurde eine Natriumsulfitlösung gegeben, wobei sich die Reaktionslösung entfärbte. Die Lösung wurde vier Mal mit 200 mL Wasser und dreimal mit 100 mL Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 5.45 g (21.97 mmol, 31%; Lit.: 34%²⁴⁷) des gelben Produkts erhalten.

Schmelzpunkt: a) 96-98 °C (Methanol), b) 98 °C (Ethanol), Lit.: 102 °C²⁴⁸ (Ethanol)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.94 (s, 1H, H7), 9.82 (s, 1H, OH), 7.83 (d, 1H, ⁴J = 1.4 Hz, H6), 7.75 (dd, 1H, ⁴J = 1.4 Hz, ³J = 8.7 Hz, H4), 6.68 (d, 1H, ³J = 8.7 Hz, H3) ppm.

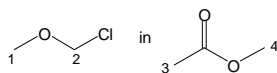
5-Nitro-2-hydroxybenzaldehyd (19)



9.13 g (74.8 mmol) Salicylaldehyd, gelöst in 50 mL Essigsäure und abgekühlt auf 0 °C, wurden schrittweise mit 6.8 mL (0.16 mol) Salpetersäure versetzt 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde 1 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Eis gegossen und über Nacht stehen gelassen. Es fiel ein gelber Feststoff aus, welcher abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde zu einer NaOH-Lösung (3.2 g in 92 mL Wasser) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde wiederum über Nacht stehen gelassen. Der entstandene rote Niederschlag wurde mit 18 %iger HCl angesäuert. Es fiel ein beiger Feststoff aus, welcher abfiltriert und aus EtOH umkristallisiert wurde. Es wurden 3.72 g (22.2 mmol, 30%, Lit.: 47%²⁴⁹) des beigen Produkts erhalten.

Schmelzpunkt: 91-115 °C (Ethanol); Lit.: 123 °C²⁴⁹ (Essigsäure)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 11.57 (s, 1H, H7), 9.96 (s, 1H, OH), 8.52 (d, 1H, ⁴J = 2.7 Hz, H6), 8.37 (dd, 1H, ⁴J = 2.7 Hz, ³J = 9.2 Hz, 1H, H4), 7.09 (d, 1H, ³J = 9.2 Hz, H3) ppm.

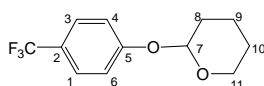
Chlormethylmethylether (20)

Zu 6.8 mL (5.8 g, 76 mmol) abs. Dimethoxymethan wurden unter Stickstoffatmosphäre 0.18 mL (0.14 g, 4.4 mmol) abs. Methanol zugegeben. Zu dieser Lösung wurden vorsichtig 5.3 mL (5.8 g, 74 mmol) destilliertes Acetylchlorid zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmte. Es wurde 48 h bei RT gerührt und so 8.5 mL einer etwa 6 M Lösung in Methylacetat erhalten. Diese wurde bei 4 °C bis zum weiteren Gebrauch gelagert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 5.47 (s, 2H, H2), 3.66 (s, 3H, H4), 3.51 (s, 3H, H1), 2.05 (s, 3H, H3) ppm.

2-Hydroxy-5-(trifluoromethyl)benzaldehyd (21)

a) 6.55 g (77.9 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran wurden in 150 mL Dichlormethan gelöst und mit 12.5 μl einer 4 M HCl in Dioxan versetzt. Es wurden 5.00 g (30.8 mmol) 4-(Trifluormethyl)phenol zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt, mit NaHCO_3 -Lsg. gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 8.02 g THP-geschütztes Phenol erhalten, was einer Ausbeute von 86% (Lit.: 90%²²⁸) entspricht.

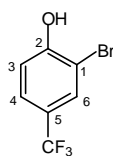


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.54 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz, H1, H3), 7.12 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz, H4, H6), 5.48 (t, 1H, $^4J = 3.0$ Hz, H7), 3.85 (ddd, 1H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz, $^2J = 11.4$ Hz, H11-a), 3.62 (dtd, 1H, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 4.1$ Hz, $^2J = 11.4$ Hz, H11-b), 2.00 (m, 1H, H8-a), 1.88 (m, 1H, H8-b), 1.65 (m, 4H, H9, H10) ppm.

Das THP-geschützte Phenol wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet. Zu 6.29 mL (8.06 g, 69.4 mmol) Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wurden, unter Schutzgasatmosphäre bei -10 °C, 26.2 mL (42.7 mmol) n-BuLi zugegeben. Nach 30 min wurde der THP-geschützte Ether zugegeben und nach 2 h 3.05 g (41.7 mmol) DMF zugesetzt und weitere 15 min gerührt. Nach Zugabe von 15.4 mL konz. HCl in 10.2 mL H_2O wurde das Reaktionsgemisch über Nacht rühren gelassen, mit Dichlormethan aufgenommen und mit

H₂O gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 0.56 mL HCl in 0.84 mL Dioxan versetzt und über Nacht rühren gelassen. Es wurde mit Dichlormethan und H₂O gewaschen, die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Pentan wurden 430 mg (2.26 mmol, 7% (ges.), Lit.: 75%²²⁸) des farblosen Produkts erhalten.

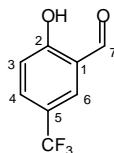
- b) 5.78 g (35.6 mmol) 4-(Trifluormethyl)phenol wurden in 50 mL DCM gelöst. Es wurden 6.33 g (39.6 mmol) Brom zugegeben und über Nacht unter Reflux erhitzt. Die Lösung wurde mit Na₂SO₃-Lsg bis zum Entfärben versetzt und mit DCM extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt im Membranpumpenvakuum destilliert. Es wurden 7.86 g (32.8 mmol, 92%, Lit.: 100%²⁵⁰) farbloses Öl, das sich langsam violett färbt, erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.76 (s, 1H, H6), 7.51 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz, H4), 7.11 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz, H3), 5.84 (s, 1H, OH) ppm.

7.86 g (32.8 mmol) des bromierten Phenols wurden in 350 mL THF gelöst und auf -80 °C abgekühlt. Es wurden 32 mL n-BuLi (2.5 mol/L) langsam zugegeben. Der Ansatz wurde im Kühlbad auf -60 °C erwärmen gelassen. Dann wurden 15 mL (195 mmol) DMF zugegeben, wobei ein rascher Temperaturanstieg auf -50 °C zu beobachten war. Es wurde 30 h bei RT gerührt, stark angesäuert und die Phasen getrennt. Das THF wurde vorsichtig abdestilliert, der Rückstand in DCM aufgenommen und die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen und eingeeengt. Das DMF wurde durch Säulenfiltration mit PE/DCM 4:1 abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde bei 2 mbar in eine auf -15 °C gekühlte Vorlage sublimiert. Es wurden 4.83 g (25.4 mmol, 77%, Lit.: 30%²⁵¹) eines farblosen Feststoffs erhalten.

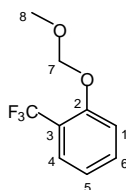
Schmelzpunkt: 60 °C; Lit.: 60-62 °C²²⁸ (Pentan)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 11.30 (s, 1H, H7), 9.95 (s, 1H, OH), 7.86 (dd, 1H, $^4J = 0.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, H6), 7.76 (dd, 1H, $^4J = 2.0$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 7.11 (d, 1H, $^3J = 8.8$ Hz, H3) ppm.

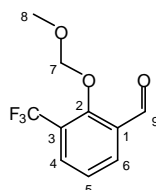
2-Hydroxy-3-(trifluoromethyl)benzaldehyd (22)

Nach AAV 2 wurden 5.58 g (27.1 mmol, 90%) rohes MOM-geschütztes Phenol als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.58 (dd, 1H, $^4J = 1.2$ Hz, $J = 7.7$ Hz, H4), 7.48 (dt, 1H, $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H6), 7.23 (d, 1H, $^3J = 8.4$ Hz, H1), 7.06 (t, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, H5), 5.73 (s, 2H, H7), 3.50 (s, 3H, H8) ppm.

Nach AAV 3 wurden 5.85 g (25.0 mmol, 92%) des MOM-geschützten Aldehyds als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.

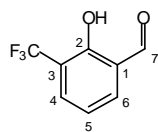


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.31 (s, 1H, H9), 8.06 (dd, 1H, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, H4), 7.87 (dd, 1H, $^4J = 1.3$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, H6), 7.37 (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, H5), 5.13 (s, 2H, H7), 3.63 (s, 3H, H8) ppm.

Der nach AAV 5 entschützte Aldehyd wurde auf 1 L H_2O gegossen. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und über Sicapent[®] getrocknet. Es wurden 3.45 g (18.2 mmol, 73%) des weißen Produkts erhalten.

4. Experimenteller Teil

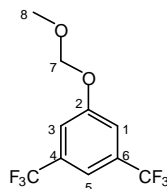
Schmelzpunkt: 58 °C (Wasser); Lit.: 58-59 °C²⁵²



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 11.73 (s, 1H, H7), 9.96 (s, 1H, OH), 7.83 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz, H6), 7.77 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz, H4), 7.12 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz, H5) ppm.

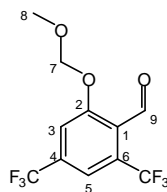
2-Hydroxy-4,6-bis(trifluoromethyl)benzaldehyd (23)

Nach AAV 2 wurden 1.16 g (4.23 mmol, 97%) rohes MOM-geschütztes Phenol als farblose Flüssigkeit erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.51 (s, 1H, H5), 7.47 (s, 2H, H4, H1), 5.25 (s, 2H, H7), 3.50 (s, 3H, H8) ppm.

Nach AAV 3 wurden 2.66 g (8.80 mmol, 49%) des MOM-geschützten Aldehyds erhalten.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.52 (q, 1H, ⁵J = 1.7 Hz, H9), 7.71 (s, 1H, H5), 7.64 (s, 1H, H3), 5.34 (s, 2H, H7), 3.53 (s, 3H, H8) ppm.

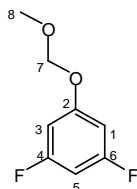
Nach AAV 4 konnte kein Produkt erhalten werden.

Aus dem geschütztem Aldehyd konnte nach AAV 5 und Säulenchromatographie mit DCM/PE 1:1 der Aldehyd nicht erhalten werden.

4,6-Difluoro-2-hydroxybenzaldehyd (**24**)

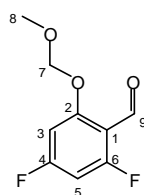
Nach AAV 6 konnte kein Produkt erhalten werden.

Nach AAV 2 wurden 1.59 g (9.13 mmol, 48%) rohes MOM-geschütztes Phenol als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 6.58 (dd, 2H, $^4J = 2.2$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, H1, H3), 6.46 (tt, 1H, $^4J = 2.2$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, H5), 5.14 (s, 2H, H7), 3.47 (s, 3H, H8) ppm.

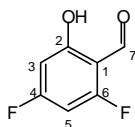
Nach AAV 3 wurden 0.53 g (2.6 mmol, 29%) des MOM-geschützten Aldehyds als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.39 (s, 1H, H9), 7.30 (dd, 1H, $^4J = 4.7$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz, H3), 6.51 (m, 1H, H5), 5.26 (s, 2H, H7), 3.58 (s, 3H, H8) ppm.

Nach AAV 5 und Säulenchromatographie mit DCM/PE 1:1 wurden 230 mg (1.45 mmol, 70%) des weißen Produkts erhalten.

Schmelzpunkt: 49-50 °C; Lit.: 32 °C²⁵³

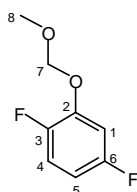


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 11.42 (s, 1H, OH), 10.22 (d, 1H, $^4J = 1.8$ Hz, H7), 7.29 (t, 1H, $^4J = 4.0$ Hz, H3), 6.57 (dt, 1H, $^4J = 4.0$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz, H5) ppm.

3,6-Difluoro-2-hydroxybenzaldehyd (25)

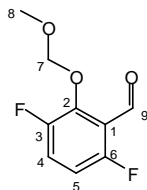
Nach AAV 6 konnte kein Produkt erhalten werden.

Nach AAV 2 wurden 3.38 g (19.4 mmol, 51%) rohes MOM-geschütztes Phenol als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7.03 (ddd, 1H, $^4J = 6.0$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz, $^3J = 11.9$ Hz, H5), 6.96 (ddd, 1H, $^4J = 2.9$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, $^3J = 9.8$ Hz, H4), 6.65 (tdd, 1H, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, H1), 5.21 (s, 2H, H7), 3.52 (s, 3H, H8) ppm.

Nach AAV 4 wurden 3.45 g (17.1 mmol, 88%) MOM-geschützten Aldehyds als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.

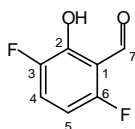


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.39 (s, 1H, H9), 7.30 (dd, 1H, $^4J = 4.8$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, H5), 6.88 (dt, 1H, $^4J = 3.5$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, H4), 5.26 (s, 2H, H7), 3.58 (s, 3H, H8) ppm.

Das nach AAV 5 entschützte Aldehyd wurde mit Wasser versetzt und drei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden drei Mal mit Wasser und zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach Umkristallisation aus Pentan/Dichlormethan wurden 1.42 g (9.0 mmol, 53%) des weißen Produkts erhalten.

Schmelzpunkt: 66 °C (Pentan)

Nach AAV 5 wurden (0.4 g, 2.5 mmol, 21%, ges.: 6%) des farblosen Aldehyds erhalten.

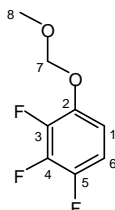


4. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 11.44 (s, 1H, OH), 10.24 (s, 1H, H7), 7.30 (ddd, 1H, $^4J = 5.1$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, $^3J = 10.0$ Hz, H3), 6.59 (dt, 1H, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, H2) ppm.

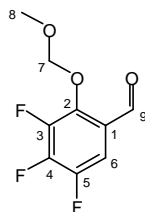
3,4,5-Trifluoro-2-hydroxybenzaldehyd (26)

Nach AAV 2 wurden 2.9 g (15 mmol, 44%) rohes MOM-geschütztes Phenol als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 6.89 (m, 2H, H1, H1), 5.17 (s, 2H, H7), 3.53 (s, 3H, H8) ppm.

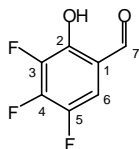
Nach AAV 4 wurden 0.78 g (3.5 mmol, 68%) MOM-geschützter Aldehyds als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.30 (d, 1H, $^4J = 3.4$ Hz, H9), 7.50 (d, 1H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, H6), 5.27 (s, 2H, H7), 3.59 (s, 3H, H8) ppm.

Nach AAV 5 und Säulenchromatographie mit DCM/PE 2:1 wurden 170 mg (0.97 mmol, 11%, ges.: 3%) des weißen Produkts erhalten.

Schmelzpunkt: 53-54 °C

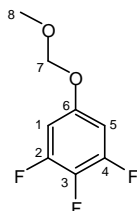


$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 11.03 (d, 1H, $^4J = 1.6$ Hz, OH), 9.78 (d, 1H, $^4J = 1.6$ Hz, H7), 7.18 (m, 1H, H6) ppm.

2,3,4-Trifluoro-6-hydroxybenzaldehyd (27)

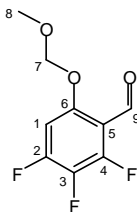
Nach AAV 6 konnte kein Produkt erhalten werden.

Nach AAV 2 wurden 3.08 g (16.0 mmol, 63%) rohes MOM-geschütztes Phenol als farblose Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 6.67 (dd, 2H, $^4J = 5.8$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz, H1, H5), 5.09 (s, 2H, H7), 3.45 (s, 3H, H8) ppm.

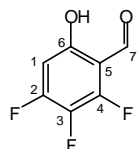
Nach AAV 4 wurden 0.73 g (3.3 mmol, 59%) MOM-geschützter Aldehyds als leicht gelbe Flüssigkeit erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 10.34 (t, 1H, $^5J = 1.9$ Hz, H9), 6.92 (ddd, 1H, $^5J = 1.9$ Hz, $^4J = 5.8$ Hz, $^3J = 11.8$ Hz, H1), 5.26 (s, 2H, H7), 3.52 (s, 3H, H8) ppm.

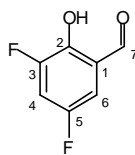
Nach AAV 5 und Säulenchromatographie mit DCM/PE 2:1 wurden 430 mg (2.44 mmol, 93%, ges.: 35%) des weißen Aldehyds erhalten.

Schmelzpunkt: 54-55 °C



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 11.44 (d, 1H, $^4J = 1.5$ Hz, OH), 10.13 (s, 1H, H7), 6.56 (ddd, 1H, $^4J = 1.5$ Hz, $^4J = 5.8$ Hz, $^3J = 11.3$ Hz, H1) ppm.

3,5-Difluoro-2-hydroxybenzaldehyd (28)

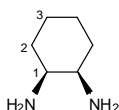


Nach AAV 6 und Umkristallisation aus Hexan/Dichlormethan 1:1 wurden 2.23 g (14.1 mmol, 37%, Lit.: 79%²⁵⁴) weiße Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 87 °C (Hexan/Dichlormethan 1:1); Lit.: 87-89 °C²⁵⁴ (Hexan/Dichlormethan)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 10.68 (s, 1H, H7), 9.87 (d, 1H, ⁴J = 1.9 Hz, OH), 7.14 (m, 2H, H4, H6) ppm.

Abtrennung von cis-1,2-Cyclohexandiamin aus dem Isomerengemisch^{255,256}



15.6 g (65.6 mmol) NiCl₂ · 6 H₂O wurden in 265 mL Methanol gelöst. Dazu wurden 15 mL (14.3 g, 60.2 mmol) des racemischen 1,2-Cyclohexandiamin-Gemisches (1:3, cis:trans) in 100 mL Methanol langsam zugetropft. Die grüne Lösung färbte sich dunkelblau. Es wurde 20 Minuten auf 35-40 °C erhitzt, wobei sich ein gelber Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert und in etwa 100 mL 6 N H₂SO₄ gelöst. Die resultierende grüne Lösung wurde am Rotationsverdampfer aufkonzentriert und mit Ethanol versetzt. Es bildeten sich farblose Kristalle. Zur vollständigen Kristallisation wurde das Gemisch über Nacht im Kühlschrank gelagert. Die Kristalle wurden abgesaugt, in 300 mL H₂O gelöst und mit 600 mL 25%iger NaOH-Lösung versetzt. Das Gemisch wurde drei Mal mit Chloroform gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand bei 45°C und 3 mbar destilliert. Es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, deren Ausbeute nicht bestimmt wurde.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 2.77 (m, 2H, H1), 1.26 (m, 8H, H2 H3) ppm.

4.5.8 Synthese der Salen(artigen) Liganden

Die Mengenangaben der AAV sind nur exemplarisch angegeben und stimmen nicht mit den eingesetzten Mengen überein. Lediglich die molaren Verhältnisse wurden beibehalten.

AAV 7: 100 mmol (substituierter) Salicylaldehyd wurden in 100 mL Ethanol gelöst und mit 50 mmol Diamin, gelöst in 75 mL Ethanol, versetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte. Das Reaktionsgemisch wurde für drei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, das Produkt abfiltriert und einmal aus Ethanol umkristallisiert.

Tabelle 26 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ausbeuten, Umsätze und Schmelzpunkte der dargestellten Liganden.

Tabelle 26: Ausbeuten, Umsätze und Schmelzpunkte der hergestellten Liganden.

Molekül	Ausbeute					Smp. [°C]	Smp. Lit. [°C]
	mg	mmol	%	Lit. %	Farbe		
29	3040	11.3	81	78 ²⁵⁷ 74 ²⁷⁶	gelb	126-127 (EtOH)	125 ²⁵⁸ (EtOH)
30	1010	3.4	93	73 ²⁷⁵	gelb	167 (EtOH)	169 ²⁵⁹ (Aceton), 170 ²⁶⁰ (Acetonitril)
31	203.8	0.67	96	50 ²⁶¹	gelb	208-210 (EtOH)	205-206.5 ²⁶¹
32	780	2.3	96	58 ²⁶⁰ 32 ²⁷⁶	gelb	179-182 (EtOH)	180 ²⁶¹ (Aceton), 183-185 ²⁶² (EtOH)
33	2.09	4.9	98	93 ²⁶³	gelb	195-197 (EtOH)	193-195 ²⁶⁸
34	387.5	0.75	94	---	gelb	221-223 (EtOH)	---
35	490	1.36	91	81 ²⁶³ 95 ²⁶⁴	orange	270-272 (EtOH)	260 ²⁶² (EtOH), 275-277 ²⁶⁵
36	60	0.15	58	---	gelb	120 (EtOH)	---
37	70	0.16	63	---	gelb	197 (EtOH)	---
	142	0.35	66		rot	197 (EtOH)	
38	100	0.3	94	---	gelb	218 (EtOH)	---
39	70	0.21	33	---	orange	180 (EtOH)	---
	104	0.31	49		rot	180 (EtOH)	
40	180	0.47	84	76 ²⁶⁶	gelb	162 (EtOH)	170-171 ²⁶⁶ (EtOH)

4. Experimenteller Teil

41	190	0.39	91	90 ²⁶⁷	gelb	178 (EtOH)	186-187 ²⁶⁸
43	166	0.5	16	72 ²⁶⁹	gelb	119 (EtOH)	117 ²⁶⁹ (MeOH)
44	272	0.77	23	---	gelb	201 (EtOH)	---
45	229	0.6	19	---	gelb	165 (EtOH)	---
46	293	0.8	23	---	gelb	199 (EtOH)	---
47	390	0.8	27	---	gelb	208 (EtOH)	---
48	459	0.8	24	---	gelb	196 (EtOH)	---
49	210	0.5	15	93 ²⁷⁰	gelb	255 Zers. (EtOH)	---
50	10	0.02	17	---	gelb	165 (EtOH)	---
51	60	0.13	25	---	gelb	151 (EtOH)	---
52	40	0.1	63	---	gelb	165 (EtOH)	---
53	150	0.38	60	---	gelb	178 (EtOH)	---
54	210	0.55	84	---	orange	189 (EtOH)	---
55	100	0.23	41	---	gelb	186 (EtOH)	---
56	180	0.33	76	86 ²⁷¹	gelb	198 (EtOH)	190.5-192 ²⁷¹
57	2420	8.57	60	75 ²⁶² 82 ²⁷⁶	gelb	52 (EtOH)	54-55 ²⁶² (EtOH)
58	230	0.74	33	---	gelb	65 (EtOH)	---
59	290	0.91	59	---	gelb	73 (EtOH)	---
60	150	0.43	79	88 ²⁷² 87 ²⁷⁶	gelb	96 (EtOH)	126-128 ²⁷²
61	2570	5.84	94	54 ²⁷⁵	gelb	134 (EtOH)	132 ²⁷³
62	120	0.23	68	---	gelb	158 (EtOH)	---
63	140	0.38	83	92 ²⁷⁴	orange	229 Zers. (EtOH)	231-234 Zers. ²⁷⁴
64	3170	10.2	72	92 ²⁷⁵ 76 ²⁷⁶	gelb	95 (EtOH)	---
65	210	0.7	42	---	gelb	99 (EtOH)	---
66	360	1.04	65	---	gelb	105 (EtOH)	---
67	120	0.32	67	44 ²⁷⁶	gelb	130 (EtOH)	---
68	5130	11	78	35 ²⁷⁵	gelb	137 (EtOH)	---
69	190	0.34	89	---	gelb	147 (EtOH)	---
70	170	0.42	95	---	gelb	208 (EtOH)	---
71	40	0.09	56	---	gelb	112 (EtOH)	---
72	80	0.16	62	---	gelb	88 (EtOH)	---

4. Experimenteller Teil

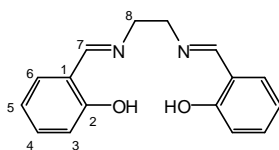
73	100	0.3	94	---	orange	113 (EtOH)	---
74	70	0.18	29	---	gelb	78 (EtOH)	---
75	190	0.45	80	---	gelb	98 (EtOH)	---
76	210	0.39	91	89 ²⁷⁷ 92 ²⁷⁶	gelb	181 (EtOH)	194 ²⁷⁷
77	3870	13.1	94	80 ²⁷⁸	gelb	90-91 (EtOH)	89-90 ²⁷⁸ (Hexan)
78	320	0.99	80	---	gelb	126 (EtOH)	---
79	370	1.11	74	---	gelb	114 (EtOH)	---
80	170	0.47	98	---	gelb	142 (EtOH)	---
81	1860	4.1	73	---	gelb	150 (EtOH)	---
82	190	0.35	96	---	gelb	142 (EtOH)	---
83	120	0.31	66	---	braun	238 Zers. (EtOH)	---
84	3590	11.1	79	81 ²⁷⁹	gelb	73-75 (EtOH)	75-78 ²⁷⁹
85	380	1.08	97	---	gelb	87 (EtOH)	---
86	290	0.81	62	---	gelb	78 (EtOH)	---
87	170	0.43	90	84 ²⁷²	gelb	123 (EtOH)	120-122 ²⁷²
88	760	1.58	54	---	gelb	150 (EtOH)	---
89	300	0.52	52	---	gelb	150 (EtOH)	---
90	170	0.41	91	---	gelb	253 Zers. (EtOH)	---
91	1370	4.25	71	90 ²⁸⁰	gelb	119 (EtOH)	116-118 ²⁸¹
92	320	0.91	82	90 ²⁸²	gelb	93 (EtOH)	---
93	370	1.03	71	36 ²⁸³	gelb	138 (EtOH)	115 ²⁸³ (EtOH)
94	110	0.28	52	75 ²⁸⁴	gelb	157 (EtOH)	121-123 ²⁸⁵ (EtOH)
95	1630	3.39	92	83 ²⁸⁴	gelb	155 (EtOH)	191 ²⁸⁶
96	170	0.3	89	---	gelb	121 (EtOH)	---
97	180	0.44	88	77 ²⁸³	gelb	232 (EtOH)	241 ²⁸³ , 218-220 ²⁸⁷
98	40	0.09	67	77 ²⁸³	gelb	Glas	120-122 ²⁸³
99	140	0.28	48	94 ²⁸⁸	gelb	133 (EtOH)	126-128 ²⁸⁸
100	30	0.08	48	---	gelb	197 (EtOH)	---
101	210	0.53	84	---	gelb	179 (EtOH)	---
102	230	0.6	92	88 ²⁸³	gelb	151 (EtOH)	118-120 ²⁸³
103	170	0.39	70	70 ²⁸³	gelb	157 (EtOH)	115-116 ²⁸³
104	180	0.33	77	85 ²⁸⁹	gelb	174 (EtOH)	206-207 ²⁹⁰
105	860	2.67	95	89 ²⁹¹	gelb	138 (EtOH)	132-134 ²⁹¹

4. Experimenteller Teil

106	370	1.06	64	---	gelb	93 (EtOH)	---
107	620	1.73	97	---	gelb	94 (EtOH)	---
108	156	0.4	98	---	gelb	134 (EtOH)	---
109	1130	2.35	87	---	gelb	122 (EtOH)	---
110	320	0.56	55	---	gelb	173 (EtOH)	---
111	370	0.9	30	---	orange	196 (EtOH)	---
112	90	0.2	77	---	gelb	111 (EtOH)	---
113	50	0.11	21	---	gelb	122 (EtOH)	---
114	90	0.23	72	---	gelb	133 (EtOH)	---
115	130	0.33	52	---	gelb	171 (EtOH)	---
116	200	0.52	80	---	gelb	133 (EtOH)	---
117	110	0.25	45	---	gelb	132 (EtOH)	---
118	150	0.27	64	81 ²⁹²	gelb	150 (EtOH)	---
119	4240	13.4	96	36 ²⁶¹ 77 ²⁷⁶	gelb	165 (EtOH)	164-169 ²⁶¹
120	211.3	0.6	86	---	gelb	173-181 (EtOH)	---
121	810	2.1	88	47 ²⁷⁶	gelb	205-206 (EtOH)	---
122	2200	4.6	92	---	gelb	217-218 (EtOH)	---
123	417.3	0.73	91	---	gelb	202-203 (EtOH)	---
124	500	1.23	82	---	orange	265 (EtOH)	---
125	20	0.05	19	---	gelb	157 (EtOH)	---
126	150	0.33	63	---	orange	177 (EtOH)	---
127	70	0.21	66	---	orange	214 (EtOH)	---
128	40	0.1	16	---	orange	> 280(EtOH)	---

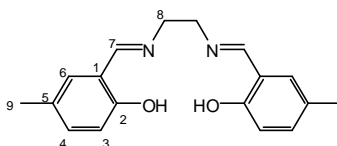
NMR-Daten

N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-ethyldiamin (29)



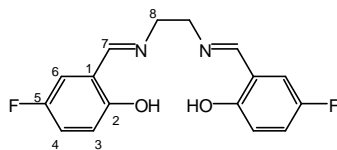
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.37 (s, 2H, OH), 7.64 (s, 2H, H7), 7.07 (dd, 2H, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H6), 7.00 (ddd, 2H, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H4), 6.82 (dd, 2H, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, H3), 6.61 (ddd, 2H, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H5), 3.12 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (30)



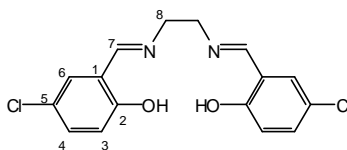
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 12.96 (s, 2H, OH), 8.30 (s, 2H, H7), 7.10 (dd, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H4), 7.01 (d, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, H6), 6.84 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 3.93 (s, 4H, H8), 2.26 (s, 6H, H9) ppm.

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (31)



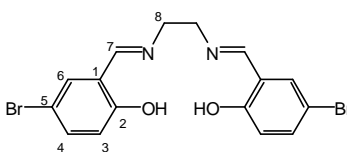
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Aceton-d_6): 12.98 (s, 2H, OH), 8.56 (s, 2H, H7), 7.18 (d, 2H, $^4J = 3.1$ Hz, H6), 7.01 (dd, 2H, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 6.85 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3), 4.02 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-ethylendiamin (32)



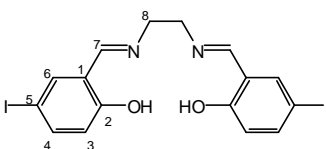
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.12 (s, 2H, OH), 8.30 (s, 2H, H7), 7.23 (m, 4H, H4, H6), 6.89 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3), 3.96 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-ethylendiamin (33)



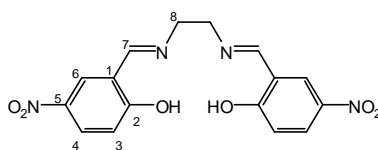
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.35 (s, 2H, OH), 7.42 (s, 2H, H7), 7.18 (dd, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 7.01 (d, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, H6), 6.85 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3), 3.11 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-1,2-ethylendiamin (34)



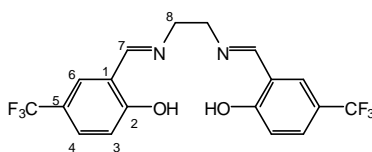
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.17 (s, 2H, OH), 8.27 (s, 2H, H7), 7.53 (m, 4H, H4, H6), 6.74 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz, H3), 3.94 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-1,2-ethylendiamin (35)



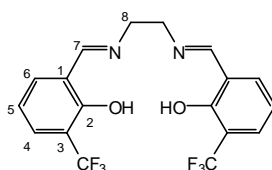
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 8.75 (s, 2H, H7), 8.42 (d, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, H6), 8.04 (d, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 9.4$ Hz, H4), 6.68 (d, 2H, $^3J = 9.4$ Hz, H3), 3.98 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-(trifluormethyl)-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (36)



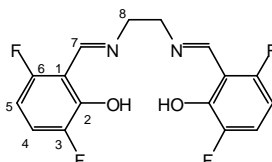
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.62 (s, 2H, OH), 8.41 (s, 2H, H7), 7.54 (m, 4H, H4, H6), 7.03 (t, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 4.00 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-3-(trifluormethyl)-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (37)



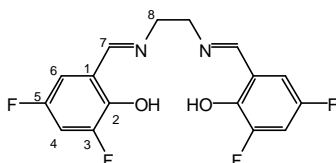
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.74 (s, 2H, OH), 8.69 (s, 2H, H7), 7.64 (dd, 4H, $^4J = 2.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, H4, H6), 6.83 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, H3), 4.00 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(3,6-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (38)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.75 (s, 2H, H7), 7.22 (ddd, 2H, $^4J = 5.7$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, $^3J = 11.4$ Hz, H4), 6.32 (ddd, 2H, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, $^3J = 10.3$ Hz, H5), 4.03 (s, 4H, H8) ppm.

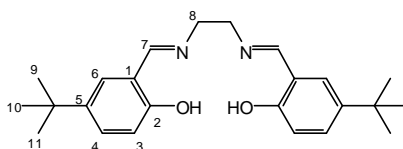
N,N'-Bis(3,5-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (39)



4. Experimenteller Teil

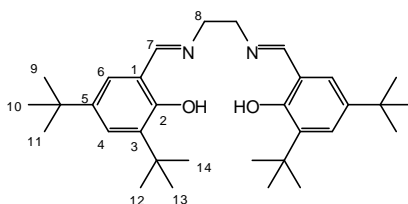
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.63 (s, 2H, OH), 8.60 (s, 2H, H7), 7.39 (ddd, 2H, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J = 11.7$ Hz, H3), 7.19 (ddd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, H3), 3.96 (s, 4H, H8) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (**40**)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.19 (s, 2H, OH), 8.35 (s, 2H, H7), 7.33 (dd, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, $^3J = 8.6$ Hz, H4), 7.20 (d, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, H6), 6.88 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz, H3), 3.93 (s, 4H, H8), 1.28 (s, 18H, H9-11) ppm.

N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-ethyldiamin (**41**)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.65 (s, 2H, OH), 8.39 (s, 2H, H7), 7.36 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H3), 7.07 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H5), 3.92 (s, 4H, H8), 1.43 (s, 18H, H12-14), 1.28 (s, 18H, H9-11) ppm.

2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan (**42**)²³²

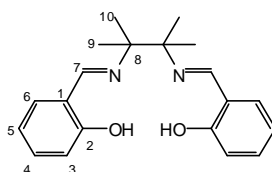


10.2 g (60.0 mmol) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan wurden in 90 mL konz. HCl suspendiert. Dazu wurde portionsweise 58 g Sn-Granalien zugegeben und das Gemisch 8 Stunden refluxiert. Nach Stehen über Nacht wurde mit Diethylether extrahiert, die wässrige Phase auf das 4fache Volumen mit dest. Wasser verdünnt und mit 35 g NaOH in 300 mL Wasser versetzt, wobei starke Wärmeentwicklung zu beobachten war. Es wurde vom weißen

Präzipitat abdekantiert und der Überstand vier Mal, das Präzipitat 3 mal mit DCM gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 1.98 g (17.0 mmol, 28%; Lit.: 81%²⁹³) weiße Kristalle erhalten. Der Schmelzpunkt wurde nicht bestimmt.

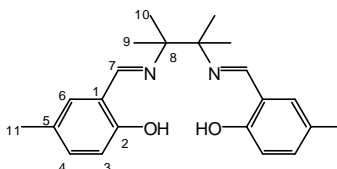
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): 0.89 (s, 12H) ppm

N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (43)



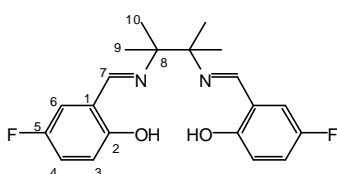
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): 14.11 (s, 2H, OH), 8.60 (s, 2H, H7), 7.47 (dd, 2H, ⁴J = 1.7 Hz, ³J = 7.5 Hz, H6), 7.29 (ddd, 2H, ⁴J = 1.7 Hz, ³J = 7.5 Hz, ³J = 8.4 Hz, H4), 6.86 (dt, 2H, ⁴J = 1.0 Hz, ³J = 7.5 Hz, H3), 6.81 (dd, 2H, ⁴J = 1.0 Hz, ³J = 8.4 Hz, H5), 1.32 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (44)



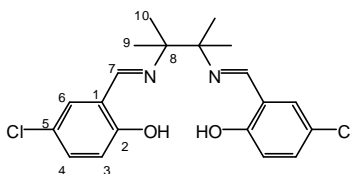
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): 13.72 (s, 2H, OH), 8.49 (s, 2H, H7), 7.24 (d, 2H, ⁴J = 2.0 Hz, H6), 7.08 (dd, 2H, ⁴J = 2.0 Hz, ³J = 8.4 Hz, H4), 6.69 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz, H3), 2.19 (s, 6H, H11), 1.27 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (45)



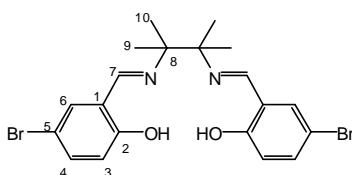
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 13.75 (s, 2H, OH), 8.56 (s, 2H, H7), 7.35 (dd, 2H, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, H6), 7.14 (dt, 2H, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, H4), 6.81 (dd, 2H, $^4J = 4.6$, $^3J = 9.0$ Hz, H3), 1.27 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethylendiamin) (46)



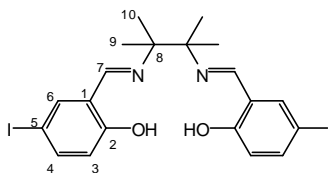
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 14.14 (s, 2H, OH), 8.56 (s, 2H, H7), 7.57 (d, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, H6), 7.30 (dd, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 6.82 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3), 1.28 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethylendiamin) (47)



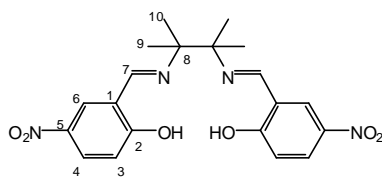
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 14.17 (s, 2H, OH), 8.57 (s, 2H, H7), 7.69 (d, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, H6), 7.40 (dd, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 6.77 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3), 1.27 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethylendiamin) (48)



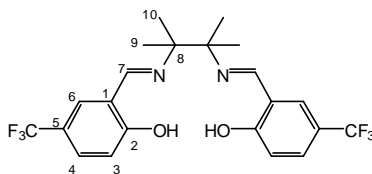
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 14.18 (s, 2H, OH), 8.55 (s, 2H, H7), 7.81 (d, 2H, $^4J = 2.3$ Hz, H6), 7.53 (dd, 2H, $^4J = 2.3$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, H4), 6.64 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3), 1.26 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (49)



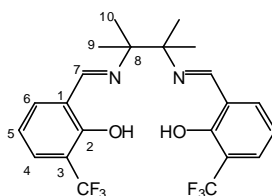
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 15.08 (s, 2H, OH), 8.87 (s, 2H, H7), 8.55 (d, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, H6), 8.08 (dd, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, H4), 6.76 (d, 2H, $^3J = 9.5$ Hz, H3), 1.40 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-(trifluormethyl)-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (50)



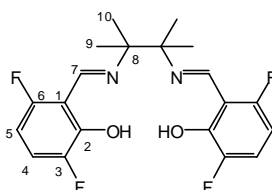
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.53 (s, 2H, OH), 8.40 (s, 2H, H7), 7.54 (m, 4H, H4, H6), 7.02 (d, 2H, $^3J = 8.3$ Hz, H3), 1.42 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-3-(trifluormethyl)-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (51)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 15.18 (s, 2H, OH), 8.34 (s, 2H, H7), 7.59 (dd, 2H, $^5J = 0.8$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H4), 7.39 (dd, 2H, $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H5), 6.85 (dd, 2H, $^6J = 0.4$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H6), 1.46 (s, 12H, H9,10) ppm.

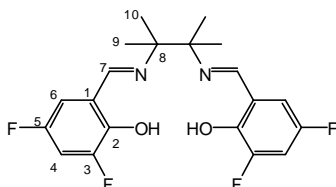
N,N'-Bis(3,6-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (52)



4. Experimenteller Teil

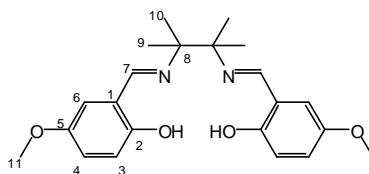
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 15.09 (s, 2H, OH), 8.59 (s, 2H, H7), 7.05 (ddd, 2H, $^4J = 5.4$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, H5), 6.33 (ddd, 2H, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, H4), 1.47 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(3,5-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (53)



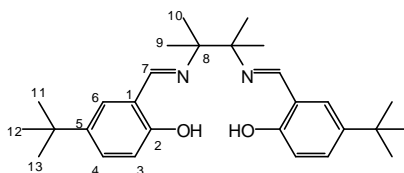
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.16 (s, 2H, OH), 8.30 (s, 2H, H7), 6.94 (ddd, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 10.8$ Hz, H5), 6.80 (ddd, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, H4), 1.42 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methoxy-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (54)



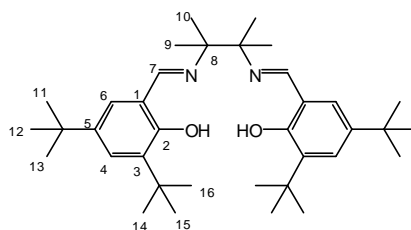
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.49 (s, 2H, OH), 8.28 (s, 2H, H7), 8.87 (m, 4H, H3, H4), 6.73 (d, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, H6), 3.73 (s, 6H, H11), 1.35 (s, 12H, H9,10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-tert-butyl-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2,-tetramethyldiamin) (55)



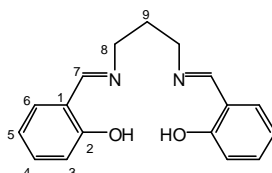
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.84 (s, 2H, OH), 8.34 (s, 2H, H7), 7.31 (dd, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, $^3J = 8.6$ Hz, H4), 7.21 (d, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, H6), 6.86 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz, H3), 1.35 (s, 12H, H9, 10), 1.26 (s, 18H, H11-13) ppm.

N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-(1,1,2,2-tetramethyldiamin) (56)



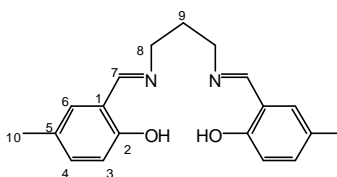
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.29 (s, 2H, OH), 8.36 (s, 2H, H7), 7.32 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H6), 7.07 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H4), 1.40 (s, 18H, H14-16), 1.36 (s, 12H, H9,10), 1.26 (s, 18H, H11-13) ppm.

N,N'-Bis(salicyliden)-1,3-propandiamin (57)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.44 (s, 2H, OH), 8.38 (s, 2H, H7), 7.32 (ddd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H4), 7.32 (dd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, H6), 6.97 (dd, 2H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H5), 6.88 (dt, 2H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, H3), 3.72 (dt, 4H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, H8), 1.32 (p, 2H, $^3J = 6.9$ Hz, H9) ppm.

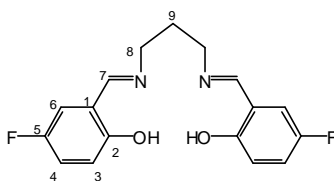
N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-1,3-propandiamin (58)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.15 (s, 2H, OH), 8.29 (s, 2H, H7), 7.09 (dd, 2H, $^4J = 1.9$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H4), 7.00 (d, 2H, $^4J = 1.9$ Hz, H6), 6.84 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 3.67 (dt, 4H, $^4J = 0.7$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, H8), 2.29 (s, 6H, H10), 2.07 (p, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, H9) ppm.

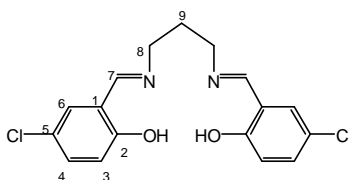
4. Experimenteller Teil

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,3-propandiamin (59)



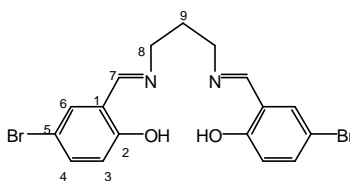
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.07 (s, 2H, OH), 8.29 (s, 2H, H7), 7.01 (dt, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, H3), 6.90 (m, 4H, H4, H6), 3.71 (t, 4H, $^3J = 6.7$ Hz, H8), 2.07 (p, 2H, $^3J = 6.7$ Hz, H9) ppm

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-1,3-propandiamin (60)



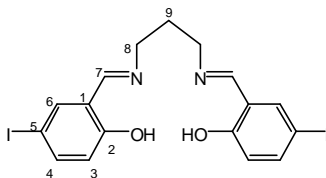
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.36 (s, 2H, OH), 8.31 (s, 2H, H7), 7.26 (m, 2H, H4), 7.22 (d, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, H6), 6.91 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3), 3.73 (dt, 4H, $^4J = 0.9$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, H8), 2.13 (p, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, H9) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-1,3-propandiamin (61)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.39 (s, 2H, OH), 8.30 (s, 2H, H7), 7.38 (m, 4H, H4, H6), 6.86 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz, H3), 3.72 (dd, 4H, $^4J = 0.8$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, H8), 2.13 (p, 2H, $^3J = 6.9$ Hz, H9) ppm.

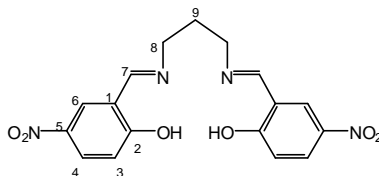
N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-1,3-propandiamin (62)



4. Experimenteller Teil

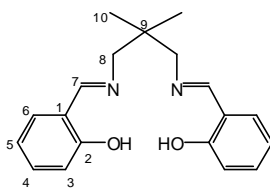
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.40 (s, 2H, OH), 8.28 (s, 2H, H7), 7.55 (m, 4H, H4, H6), 6.76 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz, H3), 3.72 (t, $^3J = 6.6$ Hz, H8), 2.13 (p, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, H9) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-1,3-propandiamin (63)



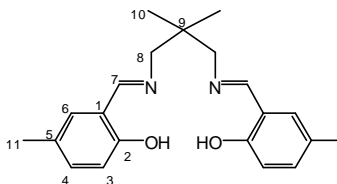
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.76 (s, 2H, H7), 7.38 (d, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, H6), 8.02 (dd, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 9.6$ Hz, H4), 6.62 (d, 2H, $^3J = 9.6$ Hz, H3), 3.75 (t, $^3J = 6.6$ Hz, H8), 2.13 (p, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, H9) ppm.

N,N'-Bis(salicyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (64)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.57 (s, 2H, OH), 8.34 (s, 2H, H7), 7.32 (ddd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, H4), 7.26 (dd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, H6), 6.97 (dd, 2H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, H5), 6.89 (dt, 2H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, H3), 3.50 (d, 4H, $^4J = 1.1$ Hz, H8), 1.08 (s, 6H, H10) ppm.

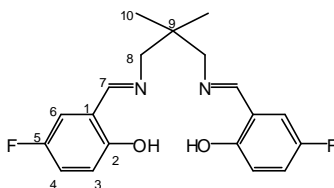
N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (65)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.28 (s, 2H, OH), 8.25 (s, 2H, H7), 7.09 (dd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H4), 7.01 (d, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, H6), 6.84 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 3.43 (d, 4H, $^4J = 1.0$ Hz, H8), 2.26 (s, 6H, H11), 1.03 (s, 6H, H10) ppm.

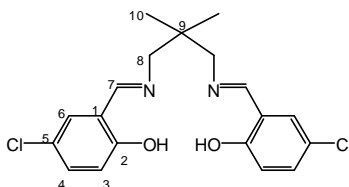
4. Experimenteller Teil

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (66)



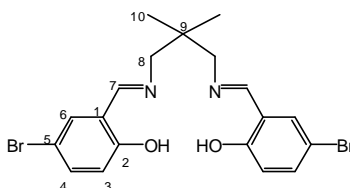
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.18 (s, 2H, OH), 8.26 (s, 2H, H7), 7.01 (dd, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, H4), 6.93 (dd, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.5$ Hz, H6), 6.88 (dd, 2H, $^4J = 4.4$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, H3), 3.47 (d, 4H, $^4J = 1.0$ Hz, H8), 1.04 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (67)



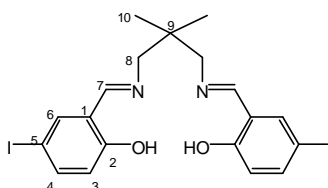
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.47 (s, 2H, OH), 8.28 (s, 2H, H7), 7.26 (m, 4H, H4, H6), 6.92 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz, H3), 3.50 (d, 4H, $^4J = 0.8$ Hz, H8), 1.07 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (68)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.51 (s, 2H, OH), 8.27 (s, 2H, H7), 7.39 (m, 4H, H4, H6), 6.87 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz, H3), 3.49 (d, 4H, $^4J = 0.9$ Hz, H8), 1.07 (s, 6H, H10) ppm.

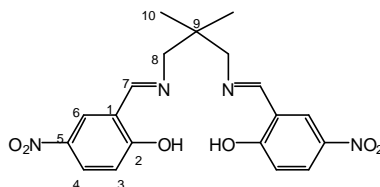
N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (69)



4. Experimenteller Teil

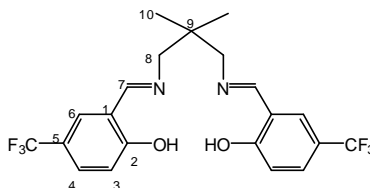
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.54 (s, 2H, OH), 8.25 (s, 2H, H7), 7.56 (m, 4H, H4, H6), 6.76 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3), 3.48 (s, 4H, H8), 1.06 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (70)



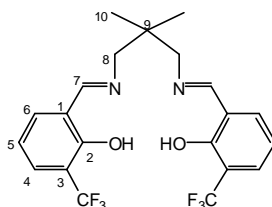
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.65 (s, 2H, OH), 8.44 (s, 2H, H7), 8.28 (d, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, H3), 8.24 (d, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, H5), 8.21 (d, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, H2), 3.59 (s, 4H, H8), 1.12 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-(trifluormethyl)-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (71)



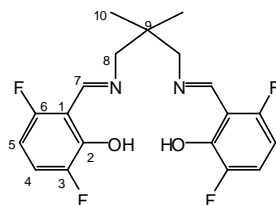
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.04 (s, 2H, OH), 8.39 (s, 2H, H7), 7.55 (s, 2H, H4, H6), 7.05 (d, 2H, $^3J = 9.2$ Hz, H3), 3.54 (d, 4H, $^4J = 0.9$ Hz, H8), 1.09 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-3-(trifluormethyl)-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (72)



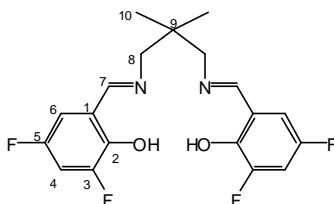
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.63 (s, 2H, OH), 8.38 (s, 2H, H7), 7.61 (dd, 2H, $^4J = 0.9$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, H4), 7.43 (d, 2H, $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, H6), 6.91 (t, 2H, $^3J = 7.9$ Hz, H5), 3.53 (d, 4H, $^4J = 0.9$ Hz, H8), 1.10 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(3,6-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (**73**)



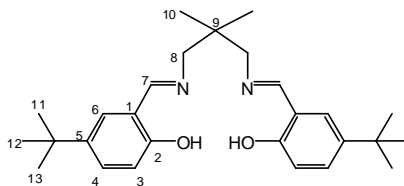
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 8.60 (s, 2H, H7), 7.08 (ddd, 2H, $^4J = 5.3$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, H5), 6.40 (dd, 2H, $^4J = 6.0$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, H4), 3.55 (d, 4H, $^4J = 1.0$ Hz, H8), 1.11 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(3,5-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (**74**)



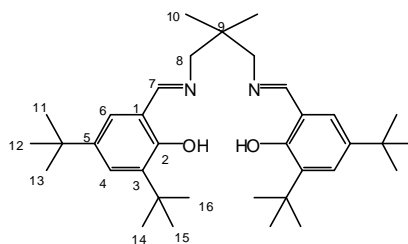
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.66 (s, 2H, OH), 8.31 (d, 2H, $^4J = 1.5$ Hz, H7), 6.96 (ddd, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 10.6$ Hz, H4), 6.81 (ddd, 2H, $^4J = 1.5$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H6), 3.53 (d, 4H, $^4J = 1.0$ Hz, H8), 1.09 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (**75**)



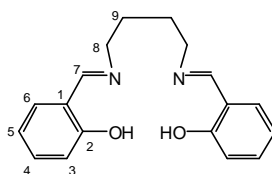
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.41 (s, 2H, OH), 8.36 (s, 2H, H7), 7.38 (dd, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, $^3J = 8.6$ Hz, H4), 7.26 (d, 2H, $^4J = 4.7$ Hz, H6), 6.93 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz, H3), 3.49 (d, 4H, $^4J = 1.0$ Hz, H8), 1.31 (s, 18H, H11-13), 1.08 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzyliden)-2,2-dimethyl-1,3-propandiamin (**76**)



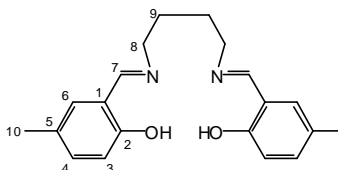
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.82 (s, 2H, OH), 8.33 (s, 2H, H7), 7.35 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H4), 7.07 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H6), 3.44 (s, 4H, H8), 1.43 (s, 18H, H14-16), 1.28 (s, 18H, H11-13), 1.06 (s, 6H, H10) ppm.

N,N'-Bis(salicyliden)-1,4-butandiamin (**77**)



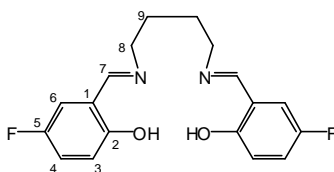
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.73 (s, 2H, OH), 7.76 (s, 2H, H7), 7.20 (m, 2H, H4), 7.12 (ddd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H6), 6.97 (dd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, H5), 6.76 (dt, 2H, $^4J = 1.3$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, H3), 3.05 (d, 4H, $^4J = 1.2$ Hz, H8), 1.35 (t, $^4J = 2.8$ Hz, H9) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-1,4-butandiamin (**78**)



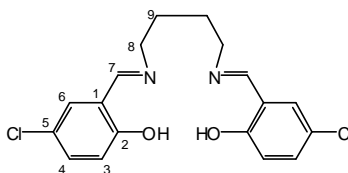
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.26 (s, 2H, OH), 8.29 (s, 2H, H7), 7.11 (dd, 2H, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H4), 7.02 (d, 2H, $^4J = 1.6$ Hz, H6), 6.86 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 3.63 (d, 4H, $^4J = 0.8$ Hz, H8), 2.28 (s, 6H, H10), 1.79 (td, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, H9) ppm.

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,4-butandiamin (79)



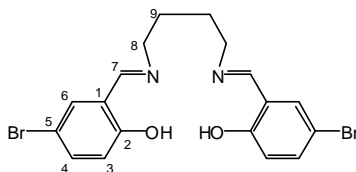
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.15 (s, 2H, OH), 8.26 (s, 2H, H7), 6.99 (dt, 2H, $^4J = 3.1\text{ Hz}$, $^3J = 8.6\text{ Hz}$, H4), 6.88 (m, 4H, H3, H6), 3.62 (d, 4H, $^4J = 1.0\text{ Hz}$, H8), 1.78 (td, $^4J = 3.3\text{ Hz}$, $^3J = 6.3\text{ Hz}$, H9) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-1,4-butandiamin (80)



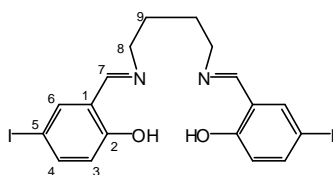
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.46 (s, 2H, OH), 8.28 (s, 2H, H7), 7.23 (m, 4H, H4, H6), 6.90 (d, 2H, $^3J = 8.7\text{ Hz}$, H3), 3.65 (dd, 4H, $^3J = 5.1\text{ Hz}$, $^3J = 6.2\text{ Hz}$, H8), 1.81 (td, $^4J = 3.3\text{ Hz}$, $^3J = 6.2\text{ Hz}$, H9) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-1,4-butandiamin (81)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.49 (s, 2H, OH), 8.27 (s, 2H, H7), 7.36 (m, 4H, H4, H6), 6.85 (d, 2H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$, H3), 3.65 (dd, 4H, $^3J = 5.0\text{ Hz}$, $^3J = 6.2\text{ Hz}$, H8), 1.80 (td, $^4J = 3.3\text{ Hz}$, $^3J = 6.2\text{ Hz}$, H9) ppm.

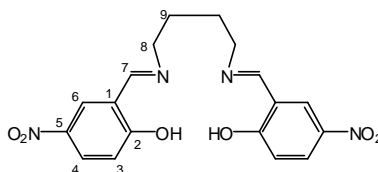
N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-1,4-butandiamin (82)



4. Experimenteller Teil

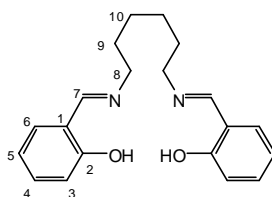
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 13.49 (s, 2H, OH), 8.22 (s, 2H, H7), 7.50 (m, 4H, H4, H6), 6.71 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 3.61 (s, 4H, H8), 1.76 (t, $^4J = 2.5$ Hz, H9) ppm.

N,N'-Bis(5-nitro-2-hydroxy-benzyliden)-1,4-butandiamin (83)



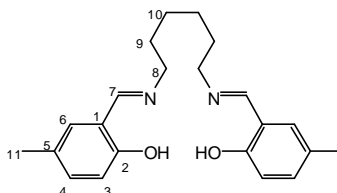
^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 8.72 (s, 2H, H7), 8.38 (d, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, H5), 8.05 (dd, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, $^3J = 9.3$ Hz, H3), 6.71 (d, 2H, $^3J = 9.3$ Hz, H2), 3.74 (s, 4H, H8), 1.83 (s, 4H, H9) ppm.

N,N'-Bis(salicyliden)-1,6-hexandiamin (84)



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 13.89 (s, 2H, OH), 7.87 (s, 2H, H7), 7.25 (m, 2H, H6), 7.17 (ddd, 2H, $^4J = 1.7$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, H4), 7.05 (dd, 2H, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, H5), 6.81 (dt, 2H, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, H3), 3.17 (dt, 4H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, H8), 1.40 (p, 4H, $^3J = 6.0$ Hz, H9), 1.20 (p, 4H, $^3J = 6.0$ Hz, H10) ppm.

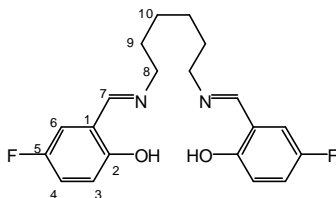
N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-1,6-hexandiamin (85)



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 13.36 (s, 2H, OH), 8.28 (s, 2H, H7), 7.10 (dd, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H4), 7.02 (d, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, H6), 6.86 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 3.58 (t, 4H,

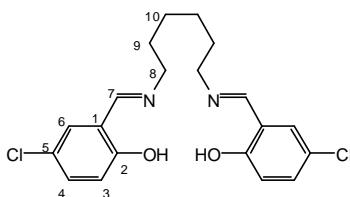
$^3J = 6.6$ Hz, H8), 2.28 (s, 6H, H11), 1.70 (p, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, H9), 1.43 (p, 4H, $^3J = 3.6$ Hz, H10) ppm.

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,6-hexandiamin (86)



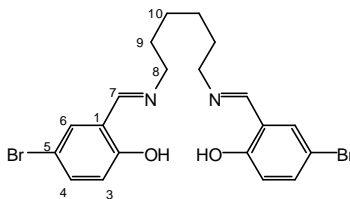
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.33 (s, 2H, OH), 8.27 (s, 2H, H7), 7.10 (dd, 2H, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, H6), 6.91 (m, 4H, H3, H4), 3.60 (dt, 4H, $^4J = 0.7$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, H8), 1.71 (p, 4H, $^3J = 6.8$ Hz, H9), 1.44 (p, 4H, $^3J = 3.7$ Hz, H10) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-1,6-hexandiamin (87)



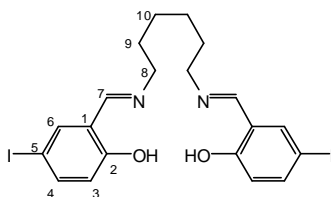
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.57 (s, 2H, OH), 8.23 (s, 2H, H7), 7.22 (m, 4H, H4, H6), 6.86 (2H, $^3J = 8.5$ Hz, H3), 3.57 (dd, 4H, $^4J = 0.8$ Hz, $^3J = 6.7$ Hz, H8), 1.68 (p, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, H9), 1.43 (p, 4H, $^3J = 3.7$ Hz, H10) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-1,6-hexandiamin (88)



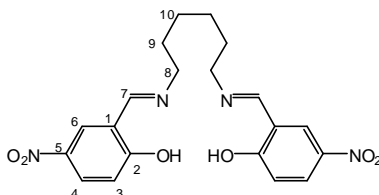
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.65 (s, 2H, OH), 8.25 (s, 2H, H7), 7.36 (m, 4H, H4, H6), 6.85 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H2), 3.60 (dt, 4H, $^4J = 0.8$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, H8), 1.71 (p, 4H, $^3J = 6.7$ Hz, H9), 1.43 (p, 4H, $^3J = 3.7$ Hz, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-1,6-hexandiamin (89)



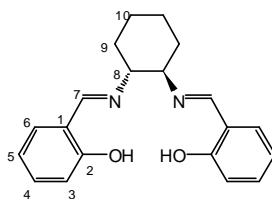
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.68 (s, 2H, OH), 8.24 (s, 2H, H7), 7.54 (m, 4H, H4, H6), 6.75 (d, 2H, $^3J = 9.1$ Hz, H3), 3.60 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz, H8), 1.71 (t, 4H, $^3J = 6.1$ Hz, H9), 1.42 (s, 4H, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-1,6-hexandiamin (90)



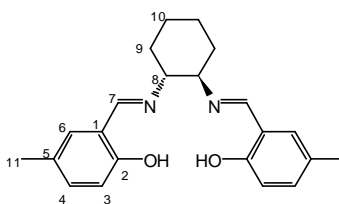
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 14.75 (s, 2H, OH), 8.21 (s, 2H, H7), 8.09 (d, 2H, $^4J = 2.8$ Hz, H6), 8.04 (dd, 2H, $^4J = 2.8$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, H4), 6.81 (d, 2H, $^3J = 9.2$ Hz, H3), 3.53 (t, 4H, $^3J = 6.9$ Hz, H8), 2.03 (s, 4H, H9), 1.39 (s, 4H, H10) ppm.

N,N'-Bis(salicyliden)-trans-cyclohexandiamin (91)



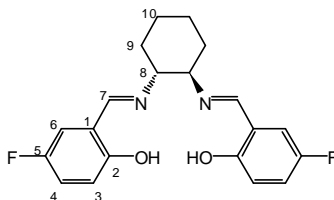
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.32 (s, 2H, OH), 8.26 (s, 2H, H7), 7.24 (m, 2H, H4), 7.15 (dd, 2H, $^4J = 1.6$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, H6), 6.88 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz, H3), 6.79 (dt, 2H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, H5), 3.32 (m, 2H, H8), 1.92 (m, 4H, H-ax), 1.72 (m, 2H, H9-äq), 1.48 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (92)



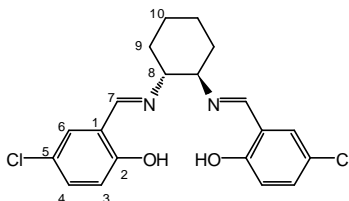
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.08 (s, 2H, OH), 8.20 (s, 2H, H7), 7.04 (dd, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, H4), 6.93 (d, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, H6), 6.79 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H3), 3.29 (dd, 2H, $^4J = 4.0$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H8), 2.21 (s, 6H, H11), 1.90 (m, 4H, H9/10-ax), 1.72 (m, 2H, H9-äq), 1.47 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (93)



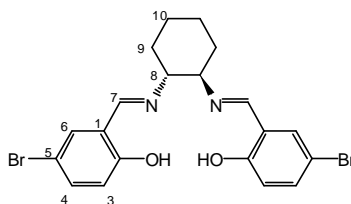
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 12.94 (s, 2H, OH), 8.19 (s, 2H, H7), 6.97 (dd, 2H, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, H4), 6.81 (m, 4H, H6, H3), 3.33 (dd, 2H, $^4J = 3.9$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.92 (m, 4H, H9/10-ax), 1.73 (m, 2H, H9-äq), 1.48 (t, 2H, $^3J = 9.8$ Hz, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (94)



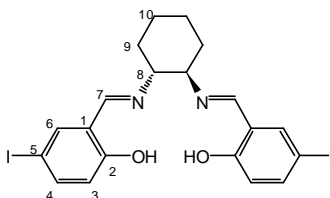
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.19 (s, 2H, OH), 8.18 (s, 2H, H7), 7.20 (dd, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 7.12 (d, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, H6), 6.84 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3), 3.33 (dd, 2H, $^4J = 3.8$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.91 (m, 4H, H9/10-ax), 1.72 (dd, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, $^3J = 10.1$ Hz, H9-äq), 1.50 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (95)



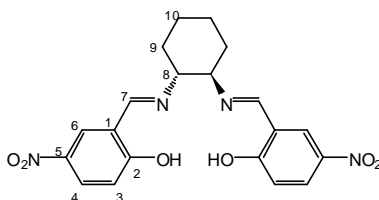
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.15 (s, 2H, OH), 8.09 (s, 2H, H7), 7.25 (dd, 2H, $^4J = 2.3$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 7.18 (d, 2H, $^4J = 2.3$ Hz, H6), 6.72 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3), 3.24 (dd, 2H, $^4J = 3.8$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.83 (m, 4H, H9/10-ax), 1.63 (m, 2H, H9-äq), 1.39 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (96)



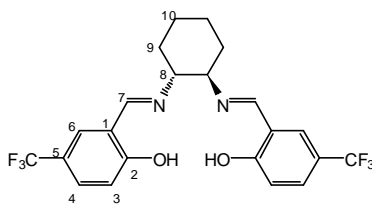
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.27 (s, 2H, OH), 8.15 (s, 2H, H7), 7.49 (dd, 2H, $^4J = 2.2$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, H4), 7.42 (d, 2H, $^4J = 2.2$ Hz, H6), 6.69 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3), 3.31 (q, 2H, $^4J = 3.8$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.90 (m, 4H, H9/10-ax), 1.71 (m, 2H, H9-äq), 1.47 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (97)



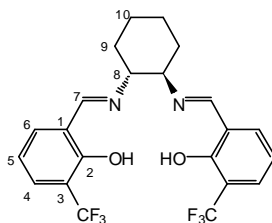
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 14.28 (s, 2H, OH), 8.35 (s, 2H, H7), 8.15 (m, 4H, H4, H6), 6.76 (d, 2H, $^3J = 9.9$ Hz, H3), 3.46 (dd, 2H, $^4J = 3.9$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.97 (m, 4H, H9/10-ax), 1.77 (m, 2H, H9-äq), 1.52 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-(trifluormethyl)-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (98)



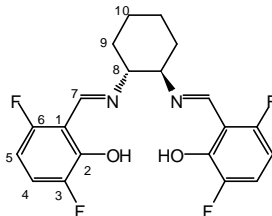
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.71 (s, 2H, OH), 8.26 (s, 2H, H7), 7.45 (dd, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, H4), 7.39 (d, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, H6), 6.94 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3), 3.35 (dd, 2H, $^4J = 3.8$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.91 (m, 4H, H9/10-ax), 1.71 (m, 2H, H9-äq), 1.46 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-3-(trifluormethyl)-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (99)



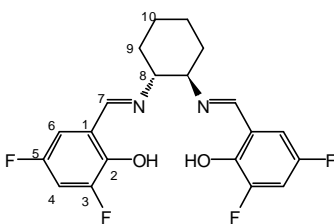
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.51 (s, 2H, OH), 8.27 (s, 2H, H7), 7.51 (dd, 2H, $^4J = 0.7$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, H4), 7.29 (dd, 2H, $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, H6), 6.81 (t, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H5), 3.32 (dd, 2H, $^4J = 3.9$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, H8), 1.91 (m, 4H, H9/10-ax), 1.70 (m, 2H, H9-äq), 1.45 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(3,6-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (100)



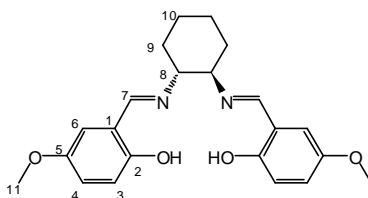
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.11 (s, 2H, OH), 8.52 (s, 2H, H7), 6.99 (ddd, 2H, $^4J = 5.2$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, H4), 6.33 (dt, 2H, $^4J = 3.3$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, H5), 3.39 (dd, 2H, $^4J = 3.9$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.92 (m, 4H, H9/10-ax), 1.69 (m, 2H, H9-äq), 1.49 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(3,5-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (101)



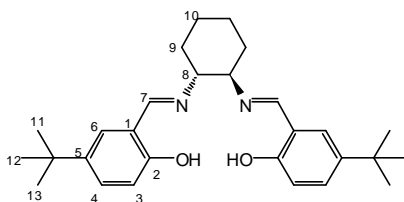
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.25 (s, 2H, OH), 8.18 (d, 2H, $^4J = 5.2$ Hz, H7), 6.85 (ddd, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 10.7$ Hz, H4), 6.68 (ddd, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, H4), 3.33 (dd, 2H, $^4J = 3.8$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, H8), 1.90 (m, 4H, H9/10-ax), 1.70 (m, 2H, H9-äq), 1.46 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methoxy-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (102)



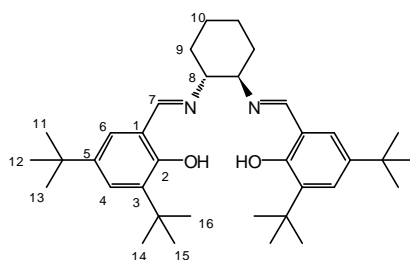
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 12.77 (s, 2H, OH), 8.16 (s, 2H, H7), 6.81 (m, 4H, H3, H4), 6.61 (d, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, H6), 3.67 (s, 6H, H11), 3.26 (dd, 2H, $^4J = 4.0$ Hz, $^3J = 5.7$ Hz, H8), 1.88 (m, 4H, H9/10-ax), 1.69 (m, 2H, H9-äq), 1.48 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (103)



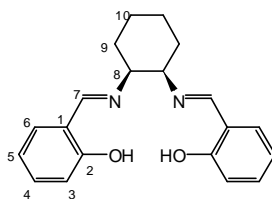
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.13 (s, 2H, OH), 8.25 (s, 2H, H7), 6.85 (dd, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, H4), 7.11 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H6), 6.82 (d, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, H3), 3.30 (dd, 2H, $^4J = 4.0$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, H8), 1.90 (m, 4H, H9/10-ax), 1.71 (m, 2H, H9-äq), 1.51 (m, 2H, H10-äq), 1.22 (s, 18H, H11-13) ppm.

N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzyliden)-trans-cyclohexandiamin (104)



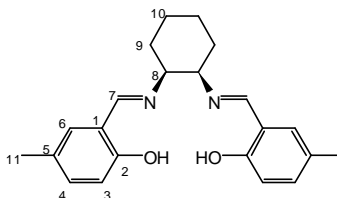
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.71 (s, 2H, OH), 8.30 (s, 2H, H7), 7.30 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H4), 6.98 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H6), 3.32 (dd, 2H, $^4J = 4.0$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz, H8), 1.91 (m, 4H, H9/10-ax), 1.72 (m, 2H, H9-äq), 1.47 (m, 2H, H10-äq), 1.40 (s, 18H, H14-16), 1.23 (s, 18H, H11-13) ppm

N,N'-Bis(salicyliden)-cis-cyclohexandiamin (105)



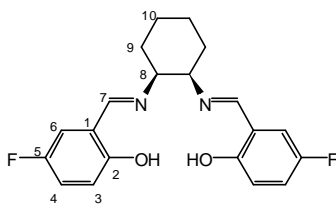
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.47 (s, 2H, OH), 8.35 (s, 2H, H7), 7.26 (m, 4H, H4, H6), 6.92 (d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, H3), 6.85 (dt, 2H, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, H5), 3.61 (dd, 2H, $^4J = 2.8$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H8), 1.95 (m, 4H, H9/10-ax), 1.77 (m, 2H, H9-äq), 1.59 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (106)



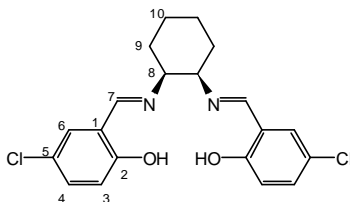
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.24 (s, 2H, OH), 8.29 (s, 2H, H7), 7.09 (dd, 2H, $^4J = 2.2$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, H3), 7.02 (d, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, H5), 6.83 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, H2), 3.59 (dd, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H8), 2.27 (s, 6H, H11), 1.95 (m, 4H, H-ax), 1.76 (m, 2H, H9-äq), 1.59 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (107)



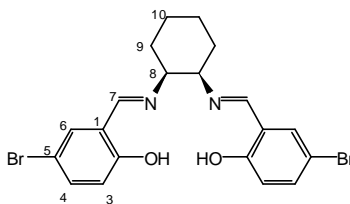
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 13.38 (s, 2H, OH), 8.55 (s, 2H, H7), 7.32 (dd, 2H, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 8.9$ Hz, H4), 7.18 (d 2H, $^3J = 8.9$ Hz, H6), 6.86 (dd, 2H, $^4J = 4.6$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, H3), 3.68 (d, 2H, $^3J = 5.3$ Hz, H8), 1.77 (m, 8H, H9, H10) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (108)



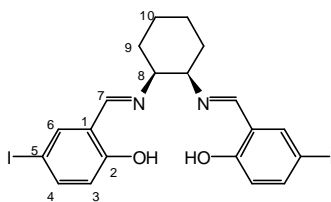
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.43 (s, 2H, OH), 8.33 (s, 2H, H7), 7.28 (m, 4H, H4, H6), 6.92 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz, H3), 3.66 (dd, 2H, $^4J = 2.8$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H8), 1.98 (m, 4H, H9/10-ax), 1.81 (m, 2H, H9-äq), 1.65 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (109)



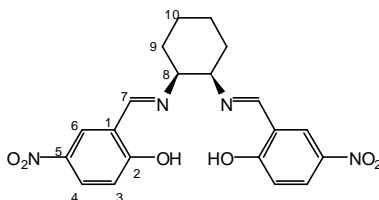
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.42 (s, 2H, OH), 8.27 (s, 2H, H7), 7.36 (m, 4H, H4, H6), 6.83 (d, 2H, $^3J = 9.1$ Hz, H3), 3.61 (dd, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H8), 1.91 (m, 4H, H9/10-ax), 1.76 (m, 2H, H9-äq), 1.60 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (110)



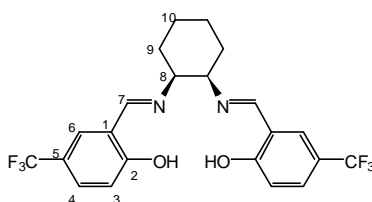
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.46 (s, 2H, OH), 8.25 (s, 2H, H7), 7.52 (m, 4H, H4, H6), 6.72 (d, 2H, $^3J = 9.3$ Hz, H3), 3.60 (dd, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz, H8), 1.77 (m, 8H, H9, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (111)



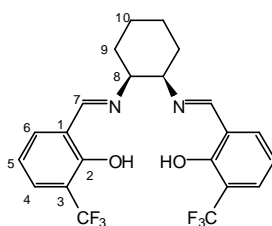
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.55 (s, 2H, OH), 8.44 (s, 2H, H7), 8.25 (d, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, H4), 8.20 (dd, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, $^3J = 9.1$ Hz, H6), 6.98 (d, 2H, $^3J = 9.1$ Hz, H3), 3.72 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz, H8), 1.77 (m, 8H, H9, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-(trifluormethyl)-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (112)



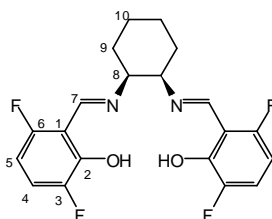
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.93 (s, 2H, OH), 8.39 (s, 2H, H7), 7.53 (m, 4H, H4, H6), 7.00 (d, 2H, $^3J = 9.0$ Hz, H3), 3.67 (dd, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, $^3J = 5.5$ Hz, H8), 1.93 (m, 4H, H9/10-ax), 1.81 (m, 2H, H9-äq), 1.63 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-3-(trifluormethyl)-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (113)



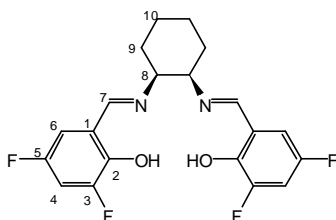
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.52 (s, 2H, OH), 8.35 (s, 2H, H7), 7.57 (dd, 2H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H4), 7.38 (dd, 2H, $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H6), 6.87 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, H5), 3.71 (dd, 2H, $^4J = 2.8$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, H8), 1.96 (m, 4H, H9/10-ax), 1.80 (m, 2H, H9-äq), 1.62 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(3,6-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (114)



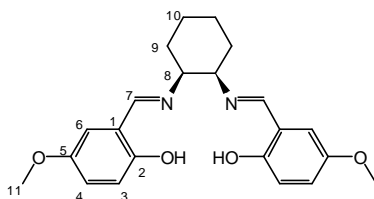
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.34 (s, 2H, OH), 8.62 (s, 2H, H7), 7.05 (ddd, 2H, $^4J = 5.3$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, $^3J = 10.4$ Hz, H4), 6.38 (dt, 2H, $^4J = 3.3$ Hz, $^3J = 9.2$ Hz, H5), 3.71 (dd, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, $^4J = 5.5$ Hz, H8), 1.99 (m, 4H, H9/10-ax), 1.86 (m, 2H, H9-äq), 1.63 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(3,5-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (115)



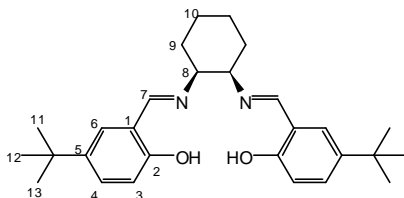
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.49 (s, 2H, OH), 8.30 (s, 2H, H7), 6.93 (dd, 2H, $^4J = 5.5$ Hz, $^3J = 10.6$ Hz, H4), 6.79 (ddd, 2H, $^4J = 1.8$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, H6), 3.68 (dd, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, $^4J = 5.5$ Hz, H8), 1.74 (m, 8H, H9, H10) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methoxy-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (**116**)



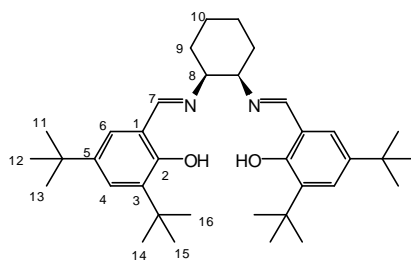
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 12.95 (s, 2H, OH), 8.25 (s, 2H, H7), 6.83 (m, 4H, H3, H4), 6.70 (d, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, H6), 3.70 (s, 6H, H11), 3.56 (dd, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, $^4J = 5.4$ Hz, H8), 1.89 (m, 4H, H9/10-ax), 1.70 (m, 2H, H9-äq), 1.53 (m, 2H, H10-äq) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-*tert*-butyl-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (**117**)



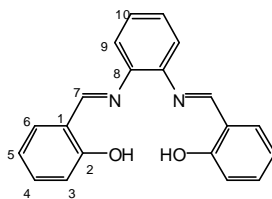
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.25 (s, 2H, OH), 8.30 (s, 2H, H7), 7.28 (dd, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, H4), 7.16 (d, 2H, $^4J = 2.5$ Hz, H6), 6.82 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3), 3.56 (dd, 2H, $^4J = 2.7$ Hz, $^4J = 5.4$ Hz, H8), 1.89 (m, 4H, H9/10-ax), 1.72 (m, 2H, H9-äq), 1.55 (m, 2H, H10-äq), 1.24 (s, 18H, H11-13) ppm.

N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-benzyliden)-cis-cyclohexandiamin (**118**)



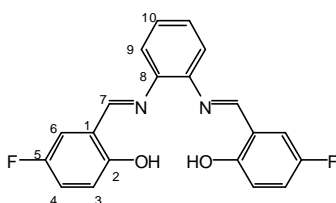
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.77 (s, 2H, OH), 8.35 (s, 2H, H7), 7.34 (d, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, H4), 7.05 (d, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, H6), 3.59 (s, 2H, H8), 1.98 (m, 4H, H9/10-ax), 1.76 (m, 2H, H9-äq), 1.58 (m, 2H, H10-äq), 1.40 (s, 18H, H14-16), 1.27 (s, 18H, H11-13) ppm.

N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-phenylendiamin (119)



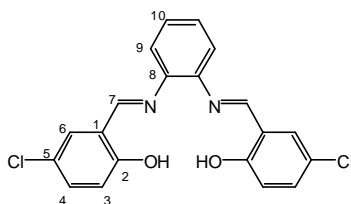
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.42 (s, 2H, OH), 8.10 (s, 2H, H7), 7.10 (m, 8H, H2-5), 6.75 (m, 4H, H9, H10) ppm.

N,N'-Bis(5-fluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (120)



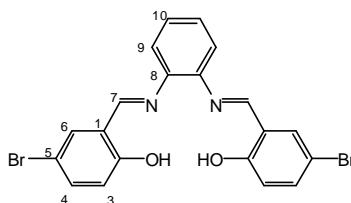
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.24 (s, 2H, OH), 9.36 (s, 2H, H7), 7.88 (m, 6H, H9, H10, H6), 7.68 (dt, 2H, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, H4), 7.41 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3) ppm.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (121)



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.20 (s, 2H, OH), 9.57 (s, 2H, H7), 7.38 (m, 4H, H9, H10), 7.31 (dd, 2H, $^4J = 2.6$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 7.24 (m, 2H, H6), 7.00 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3) ppm.

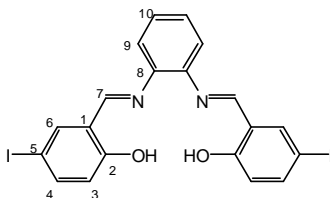
N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (122)



4. Experimenteller Teil

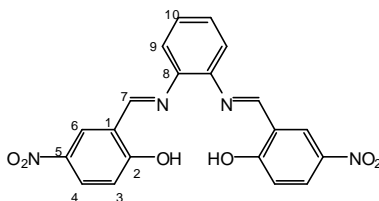
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.03 (s, 2H, OH), 9.45 (s, 2H, H7), 7.50 (d, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, H6), 7.44 (dd, 2H, $^4J = 2.4$ Hz, $^3J = 8.8$ Hz, H4), 7.39 (dd, 2H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H9), 7.24 (dd, 2H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H10), 6.91 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, H3) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-iod-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (123)



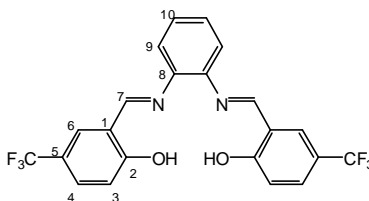
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.05 (s, 2H, OH), 8.54 (s, 2H, H7), 7.67 (d, 2H, $^4J = 2.2$ Hz, H6), 7.60 (dd, 2H, $^4J = 2.2$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, H4), 7.37 (dd, 2H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H9), 7.22 (dd, 2H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H10), 6.84 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-nitro-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (124)



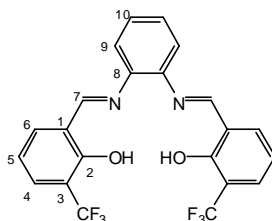
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): 8.68 (s, 2H, H7), 8.22 (d, 2H, $^4J = 3.3$ Hz, H6), 8.02 (dd, 2H, $^4J = 1.9$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, H9), 7.83 (dd, 2H, $^4J = 3.3$ Hz, $^3J = 9.7$ Hz, H4), 7.26 (dd, 2H, $^4J = 1.9$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, H10), 6.28 (d, 2H, $^3J = 9.7$ Hz, H3) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-5-(trifluormethyl)-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (125)



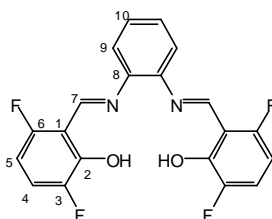
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.49 (s, 2H, OH), 8.69 (s, 2H, H7), 7.69 (d, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, H6), 7.62 (dd, 2H, $^4J = 2.0$ Hz, $^3J = 8.7$ Hz, H4), 7.42 (dd, 2H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H9), 7.29 (m, 2H, H10), 7.15 (t, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, H3) ppm.

N,N'-Bis(2-hydroxy-3-(trifluormethyl)-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (126)



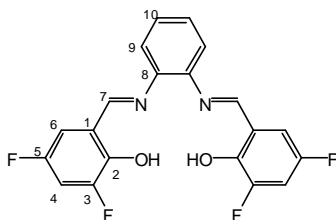
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.44 (s, 2H, OH), 9.09 (s, 2H, H7), 7.94 (dd, 2H, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H6), 7.76 (dd, 2H, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, H9), 7.58 (td, 2H, $^4J = 3.6$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, H4), 7.49 (dd, 2H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, H10), 7.12 (t, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, H5) ppm.

N,N'-Bis(3,6-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (127)



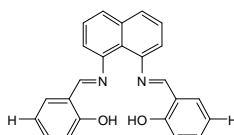
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 14.06 (s, 2H, OH), 9.00 (s, 2H, H7), 7.60 (dd, 2H, $^4J = 3.4$ Hz, $^4J = 8.0$ Hz, H4), 7.44 (dd, 4H, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 5.9$ Hz, H9, H10), 6.74 (dt, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, H5) ppm.

N,N'-Bis(3,5-difluor-2-hydroxy-benzyliden)-1,2-phenylendiamin (128)



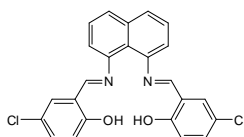
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 13.47 (s, 2H, OH), 7.80 (ddd, 2H, $^4J = 1.9$ Hz, $^4J = 2.9$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, H6), 7.72 (s, 2H, H7), 7.48 (ddd, 2H, $^4J = 3.0$ Hz, $^3J = 9.0$ Hz, $^3J = 11.5$ Hz, H4), 7.43 (dd, 4H, $^4J = 3.1$ Hz, $^3J = 6.1$ Hz, H9, H10) ppm.

N,N'-Bis(salicyliden)-1,8-naphthalindiamin (**129**)



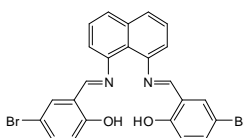
Nach AAV 6 konnte das gewünschte Produkt nicht hergestellt werden.

N,N'-Bis(5-chlor-2-hydroxy-benzyliden)-1,8-naphthalindiamin (**130**)



Nach AAV 6 konnte das gewünschte Produkt nicht hergestellt werden.

N,N'-Bis(5-brom-2-hydroxy-benzyliden)-1,8-naphthalindiamin (**131**)



Nach AAV 6 konnte das gewünschte Produkt nicht hergestellt werden.

4.5.9 Cyclovoltammetrie

Die CV-Experimente wurden mit einem Compact Stat mit zwei 8fachen Multiplexern der Fa. Ivium Technologies durchgeführt. Zur Ansteuerung des Potentiostaten und zum Auslesen der Messdaten wurden ein PC und die zugehörige Software verwendet. Die Vorschubgeschwindigkeit (Sweep-rate) betrug 1 V/s. Die PDMS-Elektrolytkammern wurden auf die CV-Sensor-Arrays gesetzt und mit Hilfe eines Fixierrahmens aus Aluminium fixiert (vgl.

Abbildung 56 und Abbildung 92). Die CV-Sensor-Arrays wurden durch einen kommerziell erhältlichen Kantensteckverbinder (Raster 1.27, Tyco), kontaktiert (vgl. Abbildung 56 und Abbildung 93). Über Kabel, welche am Stecker angelötet wurden, konnten die verschiedenen Elektroden an das Messgerät angeschlossen werden.

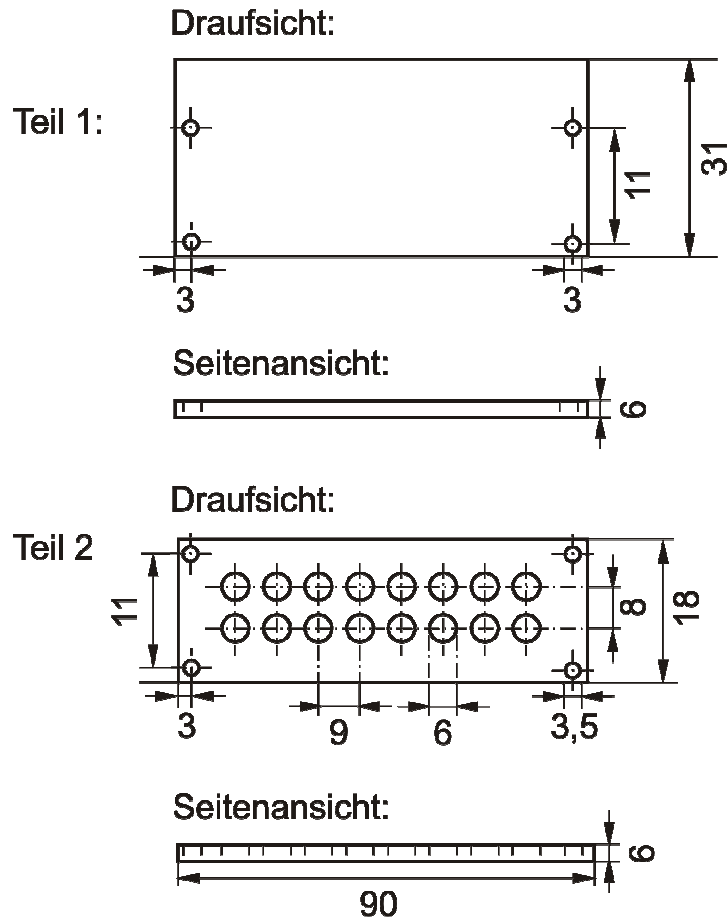
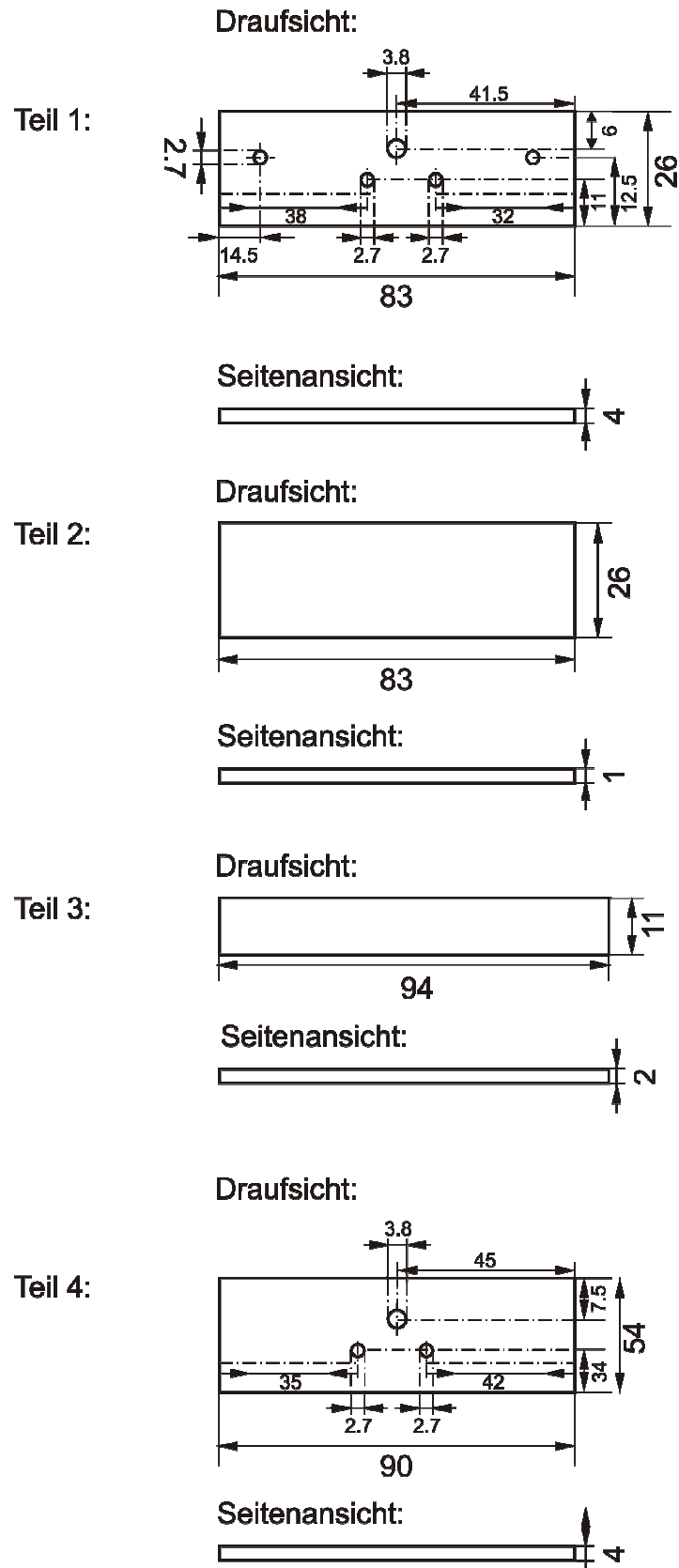


Abbildung 92: Konstruktionszeichnung des Rahmens zur Fixierung der PDMS-Elektrolytkammern.

Abbildung 93 zeigt Konstruktionszeichnungen der Sensorhalterung. Auf die obere Klemmbacke der Stativklemme wurde die Abdeckplatte (Teil 1) geschraubt. Der aufgesägte Kantensteckverbinder (Teil 5, Separierung der Metallkontakte durch Teil 3) wurde durch doppelseitiges Klebeband an der Plastikplatte (Teil 2) befestigt. Diese Platte wurde an die Abdeckplatte geschraubt. Die Bodenplatte (Teil 4) wurde auf der unteren Klemmbacke fixiert. Die Aluminiumumhüllung (Teil 6) wird um die obere Klemmbacke gelegt und an der Abdeckplatte (Teil 1) befestigt.



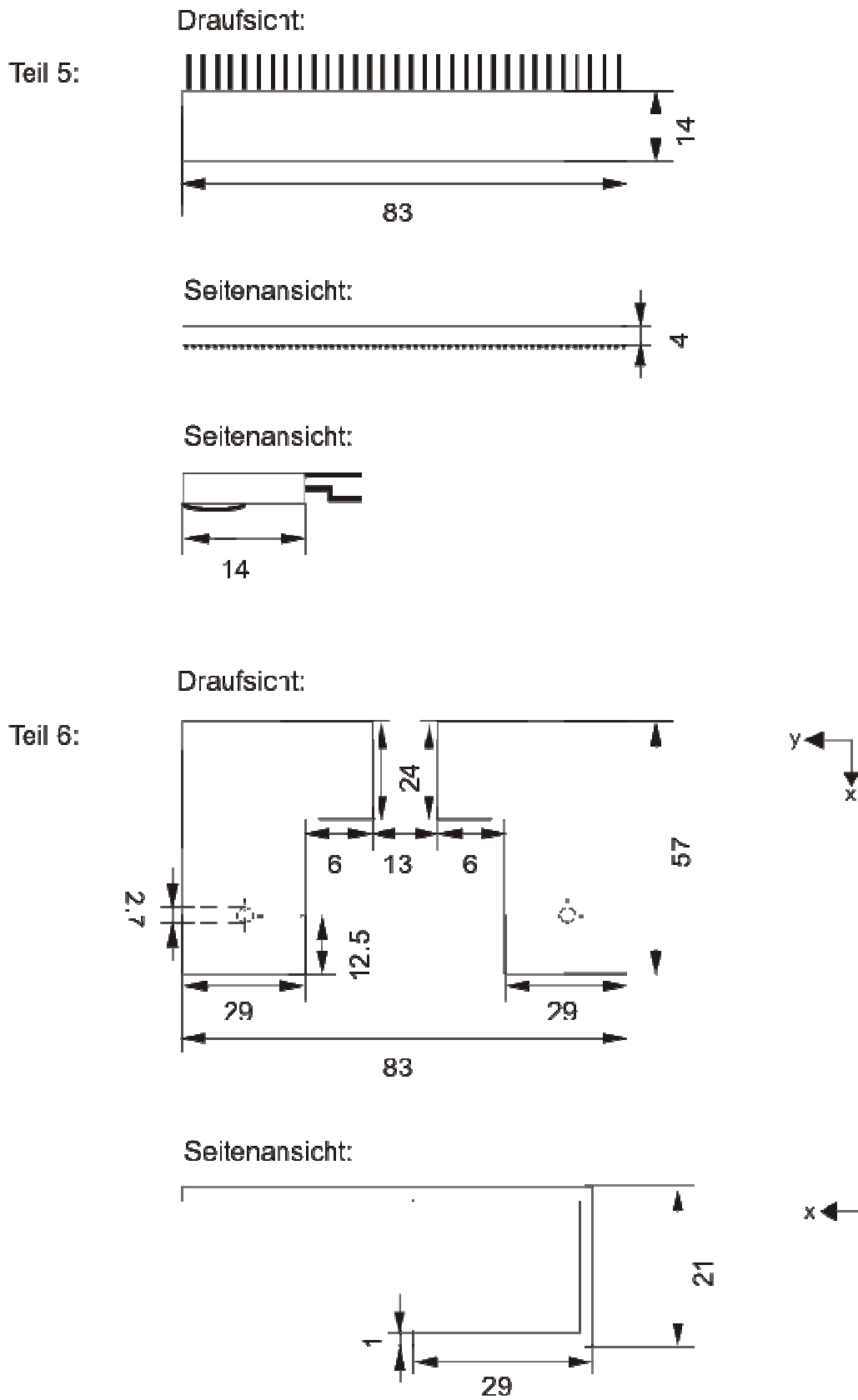
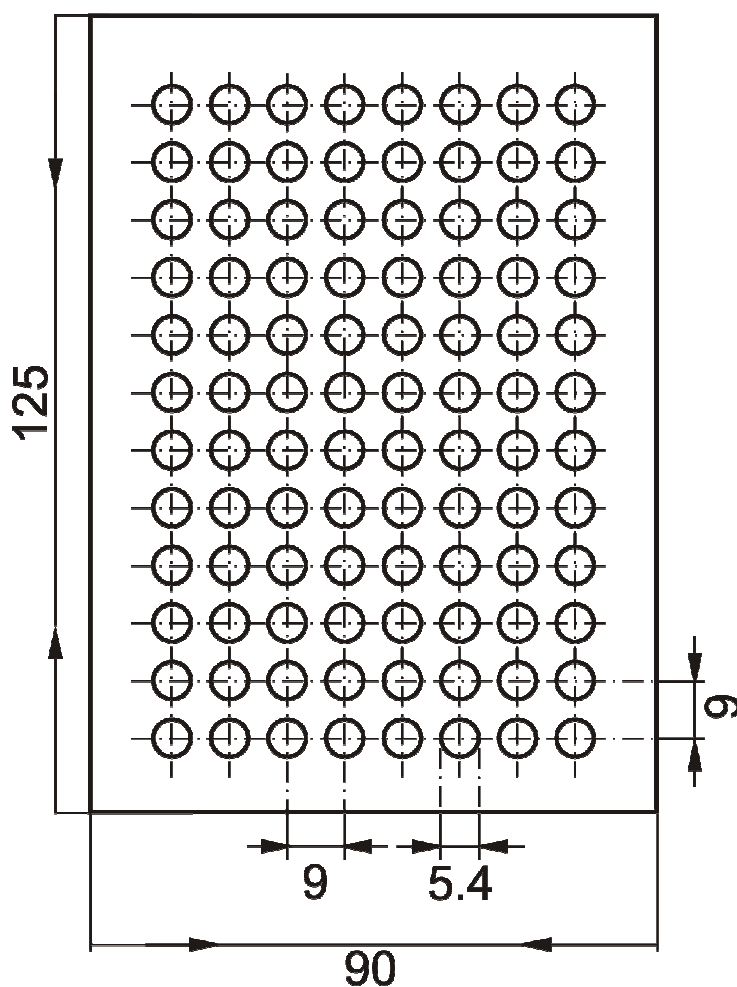


Abbildung 93: Konstruktionszeichnung der Sensorhalterung, Teil 1: Aludeckplatte, Teil 2: Kunststoffisolierung, Teil 3: Kunststoffseparierung der Kontakte, Teil 4: Aluminium-Bodenplatte, Teil 5: aufgesägte Steckerleiste und Teil 6: Aluminiumschutzhülle.

Das schnelle Screenen wurde in 96-well-plates aus Teflon durchgeführt. Die Lösungen aus Metallsalz, Ligand und Edukt wurden mit Hilfe einer Mikroliterpipette in die Kammern pipettiert, wobei jede Messung doppelt durchgeführt wurde. Diese Kammern wurden 24 h einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt und die Lösungen anschließend per CV vermessen.

Draufsicht:



Seitenansicht:

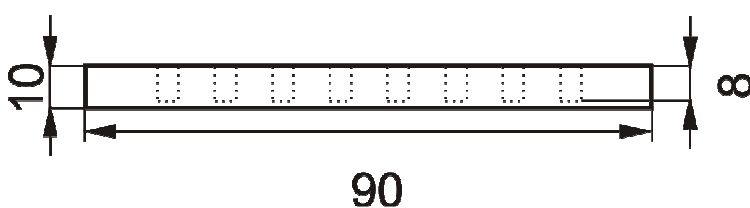


Abbildung 94: Konstruktionszeichnung der 96-well-plates aus Teflon

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt Ergebnisse, die in zwei unterschiedlichen Projekten erhalten wurden.

5.1 Metallierung organischer Monoschichten zur Herstellung von OFETs

Das Ziel dieses Teils der Arbeit war das Aufbringen metallischer Kontakte auf organische Monoschichten zum Zweck der elektronischen Charakterisierung. Hintergrund für diese Untersuchung ist die Kontaktierung organischer Materialien für die Anwendung in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs). Selbst-anordnende Monoschichten (SAM) stellen auf der einen Seite ein gutes Modellsystem für die Oberfläche organischer Substanzen dar, könnten auf der anderen Seite aber selbst in OFETs Anwendung finden. Zur Verbesserung der Kontaktierung sowohl aus elektronischer als auch mechanischer Sicht sollten die Monoschichten Donor-Kopfgruppen tragen, die mit dem Metall in koordinative Wechselwirkung treten können. In dieser Arbeit stand eine Reihe SAM-bildender Moleküle mit diversen Kopfgruppen, wie Aminen, Pyridinen oder Thiolen zur Verfügung.

Basierend auf chemischen Prozessen, welche bei Raumtemperatur oder wenig höher ablaufen, wurden weitreichende Studien zu verschiedenen Abscheidungsverfahren durchgeführt, wobei die Strukturierung durchgehend auf dem Micro-Contact Printing (μ CP) von Nanopartikeln basierte. Diese Muster sollten mithilfe der chemischen Gasphasen- sowie der stromlosen Goldabscheidung verstärkt werden, da von diesen Methoden zu erwarten war, dass sie den SAM nicht zerstören. Es stellte sich heraus, dass die chemische Gasphasenabscheidung keine geeignete Methode zu selektiven Goldabscheidung darstellt, wenn Gold-Nanopartikel verwendet wurden. Versuche mit Palladium-Nanopartikeln zeigten zwar selektive Abscheidungen, diese waren jedoch zu dünn, um sie für OFETs verwenden zu können. Zudem lassen die heterometallischen Kontakte in solchen Systemen Probleme in mikroelektronischen Aufbauten erwarten.

Bessere Resultate wurden mit Hilfe der stromlosen Goldabscheidung erzielt. Mehrere Abscheidungsbad mit diversen Reduktionsmitteln wurden getestet, wobei jedoch nahezu alle untersuchten Reduktionsmittel weitgehend unselektive Gold-Abscheidungen verursachten. Lediglich ein Bad mit konzentrierter Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung brachte zufrieden stellende und zumeist selektive Goldabscheidungen. Auch die eingesetzte Goldverbindung hat einen Einfluss auf die Qualität der abgeschiedenen Goldschichten: Mit

Tetrachlorgoldsäurebädern konnten nur sehr raue Schichten erzielt werden, wogegen die Verwendung von Natriumgoldsulfit zufrieden stellende Ergebnisse mit Schichten bis zu 800 nm Dicke lieferte. Des Weiteren wird die Abscheidung auch durch die exponierten Kopfgruppen des SAM sowie die stabilisierenden Liganden der Nanopartikel beeinflusst. Die SAMs müssen Kopfgruppen tragen, die eine Anbindung der Nanopartikel erlauben und somit deren Transfer vom Stempel verbessern. Da jeder Nanopartikel als Keim für einen Goldkristallit fungiert, resultieren weniger konzentrierte Nanopartikel-Lösung in nicht geschlossenen Schichten oder Deformation der gestempelten Strukturen. Eine Kombination von stickstoffterminierten SAMs und 2-(2-Mercaptoethoxy)ethanol-stabilisierten Goldnanopartikeln stellte sich als ideal zur Abscheidung von dicken, selektiv abgeschiedenen Goldschichten heraus.

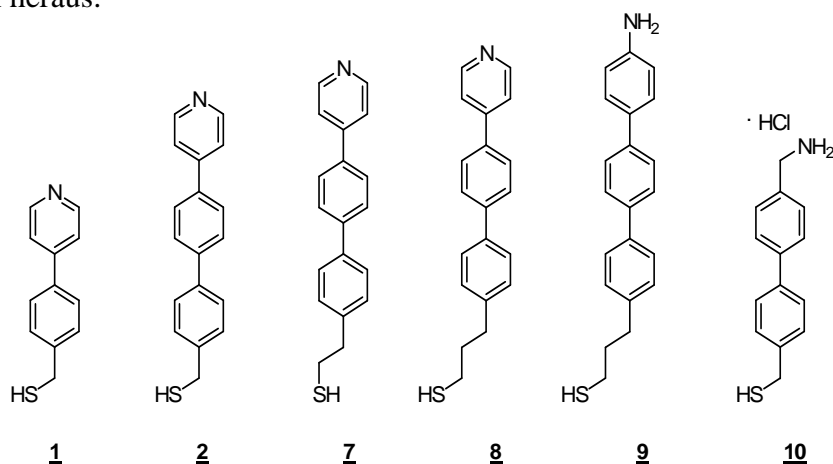


Abbildung I: Erfolgreich getestete SAM-Moleküle für die stromlose Goldabscheidung.

Des Weiteren konnten mit Hilfe leitfähiger Rasterkraftmikroskopie-Spitzen Strom-Spannungs-Charakteristiken der SAMs erhalten werden. Eben solche Charakteristiken wurden mit von Nanopartikeln bedeckten SAMs gemessen. Leider erwiesen sich die Messungen als schwer reproduzierbar, vor allem durch Kurzschlüsse zwischen Metallschicht und Substrat. Offenbar sind die Abscheidungsbedingungen des Natriumgoldsulfit-Bades immer noch nicht mild genug für die Belegung von SAMs, da vermutlich die wachsenden Gold-Kristallite den SAM durchstoßen. Die Verwendung anderer Goldquellen oder das Hinzugeben geeigneter Kristallisationshemmer könnten dieses Problem lösen, jedoch reichte die Zeit im Zuge dieser Arbeit nicht aus, diese möglichen Konzepte ausreichend zu testen.

5.2 Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren

Hauptziel dieses Teils der Arbeit war, mit Hilfe des Micro-Contact Printing cyclovoltammetrische Mikrosensoren für die Kombinatorik herzustellen. Dazu wurden Arrays

aus 16 Sensorfeldern mit interdigitierenden Arbeits- und Gegenelektroden sowie integrierter Pb/PbHPO₄-Dünnschicht-Referenzelektroden hergestellt. Mit diesen Sensorarrays wurde die katalysierte Oxidation von 2,6-Di-*tert*-butyl-phenol (tBuPhe) und 2,3,6-Trimethylphenol (MePhe) zu den entsprechenden Benzochinonen cyclovoltammetrisch verfolgt, da diese elektrochemisch aktiv sind. Die quantitative Messung erfolgte durch die zeitabhängige Zunahme der Peakintensitäten. Als Katalysatoren kam eine Bibliothek aus diversen Salen(artigen)-Komplexen zum Einsatz, da diese aus den drei Bausteinen Salicylaldehyd, Diamin und Metallsalz kombinatorisch herstellbar sind. Dazu wurden zunächst zwölf nicht kommerziell erhältliche, substituierte Salicylaldehyde synthetisiert. Mit Hilfe von zehn verschiedenen Diaminen wurden insgesamt 98 Liganden hergestellt. Für die katalytische Reaktion wurden drei Ansätze untersucht:

Zunächst wurden die Salenliganden hergestellt und isoliert. Für die Katalysen wurden sie in dem entsprechenden Elektrolyten mit dem Metallsalz (Cobalt(II)-Acetat) und den Edukten gemischt und 24 h mit Sauerstoff begast, während der Umsatz gleichzeitig elektrochemisch vermessen wurde. Es konnte gezeigt werden, dass unter diesen Bedingungen die Oxidation von tBuPhe unter Bildung signifikanter Mengen eines Nebenproduktes stattfindet, welches sich auf den Elektroden ablagert und die Messung verfälscht. Für alle Systeme ungeeignet sind zudem Liganden mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen zwischen den Stickstoffatomen des Amins. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Katalysator/Substrat-Verhältnisse ebenfalls einen nicht-systematischen Einfluss ausüben: Während im Falle des tBuPhe eine Reduktion der Edukt/Katalysatorverhältnis von 50:1 eine Verschlechterung der Katalyse gegenüber dem Verhältnis von 10:1 bringt, verläuft die Reaktion mit MePhe beim höheren Verhältnis deutlich glatter. Bei Temperaturerhöhung können mit beiden Edukten Umsätze bis 99% erhalten werden. Diese Ergebnisse wurden auch auf Ansätze im präparativen Maßstab übertragen (Edukt/Katalysator-Verhältnisse von 500:1 mit gleichzeitiger Erhöhung der Eduktkonzentration) wobei sich die Verhältnisse überraschenderweise wieder umkehren.

Der zweite Ansatz war die *ex situ*-Durchführung der Katalysen in 96-well plates aus Teflon. Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei der Untersuchung mittels Cyclovoltammetrie, allerdings wurde der Umsatz erst nach Abbruch der Reaktion cyclovoltammetrisch bestimmt. Ein Vorteil dieser Methode lag darin, dass eventuell gebildetes Nebenprodukt beim Überführen in die Kammern des CV-Arrays in den

Vertiefungen der Teflonplatte zurückblieb und so die tatsächliche Produktkonzentration gemessen werden konnte. Ein weiterer Vorteil war, dass auf diese Weise recht schnell viele verschiedene Metallkomplexe untersucht werden konnten. Neben Cobalt wurden so Mangan, Eisen, Kupfer, Palladium, Wolfram, Molybdän und Vanadium untersucht. Jedoch war außer den Cobalt-Verbindungen keines der untersuchten Metalle in der Lage, die Oxidation zu katalysieren. Es wurden lediglich (falls überhaupt) stöchiometrische Umsätze erhalten.

Eine Erweiterung des kombinatorischen Konzepts sollte die vollständige *in situ*-Bildung der katalytischen Komplexe aus den Grundbausteinen Metallacetat, Salicylaldehyd und Diamin darstellen. Die so erzielbaren Umsätze lagen allerdings weit unter denen mit vorgeformten Salen-Liganden. Hierbei spielte es keine Rolle, ob der Vorformung des Komplexes eine Minute oder 24 h Zeit gegeben wurde. Warum dieser Ansatz nicht den gewünschten Erfolg erzielte, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von Phenolen von verschiedenen Faktoren, wie Temperatur und Konzentration sowohl von Edukt als auch Katalysator abhängt. Diejenigen Komplexe, welche bei einem Edukt/Katalysator-Verhältniss von 50:1 mit tBuPhe (verhältnismäßig) hohe Umsätze erzeugen, tun dies auch mit MePhe (Abbildung II). Eine strikte einheitliche Rangfolge gibt es dabei allerdings nicht. Für jedes Phenol muss der beste Ligand neu bestimmt werden, jedoch konnten tatsächlich jeweils Liganden identifiziert werden, die unter den verwendeten Bedingungen höhere Ausbeuten als der Grundkörper, Salen, erbrachten.

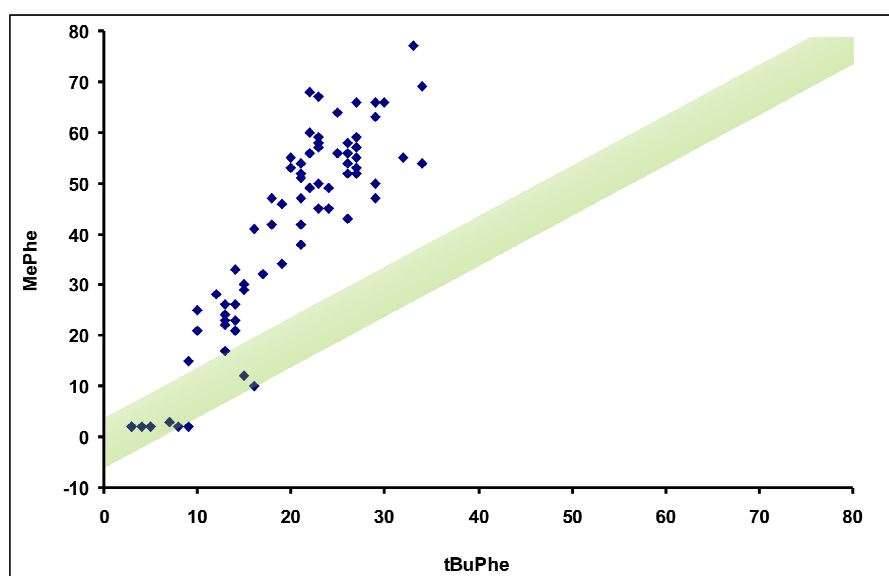


Abbildung II: Korrelation der Mittelwerte der Umsätze der Oxidation von MePhe und tBuPhe erhalten mit der *ex situ*-Methode. Grün: Messwerte stimmen innerhalb von 5% überein.

6 Sicherheitshinweise

Name	Gef.symbol	R-Sätze	S-Sätze
Acetonitril	F, Xn	11-20/21/22-36	11-20/21/22-36
Ammoniak	C, N	34-50	26-36/37/39-45-61
Anthrachinon	Xi	43	36/37
Benzophenon	Xi, N	36/37/38-50/53	26-29-37/39-61
3,5-Bis(trifluormethyl)phenol	Xi	36/37/38	26-37/39
Blei(II)acetat-Trihydrat	T, N	61-33-E48/22-50/53-62	53-45-60-61
Blei(II)carbonat	T, N	61-E20/22-33-50/53-62	
Bortrioxid	Xi	36/38	
<i>p</i> -Bromsalicylaldehyd	Xi	36/37/38	26-36
<i>n</i> -Butyllithium	F, C, N	11-15-17-34-48/20-51/53-62-65-67	16-26-36/37/39-43-45-61-62
<i>tert</i> -Butylsalicylaldehyd	A		
2-(2-Chloroethoxy)ethanol	Xi	36	26-39
<i>p</i> -Chlorsalicylaldehyd	Xi	36/37/38	24/25
Cobalt(II)acetat	Xn, N	22-36-40-42/43-43-49-50/53	22-24-26-28-37-39-60-61
Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat	T, N	49-22-42/43-50/53	22-53-45-60-61
Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat	O, Xn	8-22-36/37/38-40-42/43-49	17-22-26-36/37/39-45-53
Cobalt(II)-oxalat	Xn	20/21/22	26-36
Cobalt(II)sulfat-Heptahydrat	Xn, Xi	22-36-36/37/38-43	23-24/25-26-37/39
1,4-Diaminobutan	T	21/22-23-34	26-36/37/39-45
1,2-Diaminocyclohexan	C	34-43	26-36/37/39-45
1,3-Diamino-2,2-dimethylpropan	A		
1,6-Diaminohexan	C	21/22-34-37	22-26-36/37/39-45
1,8-Diaminonaphthalin	Xn	22-43	24-37
1,3-Diaminopropan	T	10-22-24-35	23.2-26-36/37/39-45

6. Sicherheitshinweise

4,4-Dichlorbenzophenon	N	43-50/53	
3,4-Dichlorbenzophenon	N	43-50/53	
2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>p</i> -benzochinon	Xn	20/21/22	36/37
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36/37
Diethylether	F+,Xn	12-19-22-66-67	9-16-29-33
3,5-Difluorphenol	Xn	20/21/22-36/37/38	26-36
2,4-Difluorphenol	Xn	20/21/22-37/38-41	26-36/37/39
2,5-Difluorphenol	Xn	10-20/21/22-36/37/38	16-26-36/37
3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran	F, Xn	11-19-20-36/38	9-16-29-43
2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan	T	25	45
N,N-Dimethylformamid	T	61-20/21-36	53-45
Dioxan	F, Xn	11-19-36/37-40-66	9-16-36/37-46
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4-benzochinon	Xn	20/21/22-36/37/38	
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-phenol	Xi	36/37/38	
2,5-Di- <i>tert</i> -butylsalicylaldehyd	Xi	36/37/38	16
Essigsäure	C	10-35	23.2-26-45
Ethanol	F	11	7-16
Ethylacetat	F, Xi	11-36-66-67	16-26-33
Ferrocen	F, Xn, N	11-22-51/53	22-61
4-Fluorphenol	Xn	22-36/37/38	-
Fluorsalicylaldehyd	Xi	36/37/38	26-36
Gelatine	A		
Hexadecanthiol	A		24/25
<i>n</i> -Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62
Hydroxylamin-Hydrochlorid	Xn, N	22-36/38-43-48/22-50	22-24-37-61
Iodchlorid	C	34-37	26-36/37/39-45

6. Sicherheitshinweise

Iodsalicylaldehyd	A		
Isopropanol	F, Xi	11-36-67	7-16
Kaliumcarbonat	Xi	36/37/38	22-26
Kaliumcyanid	T ⁺ , N	26/27/28-32-50/53	7-28.1-29-45-60-61
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat	A	32-52/53	50.1-61
Kaliumhexacyanoferrat(III)	T ⁺	26/27/28-32-50/53	
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39-45
Kupfer(II)acetat	Xn	22	36
Magnesium(II)oxid			22
Mercaptobenzoessäure	Xi	36/37/38	26-36
(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan	Xn, N	22-43-51/53	24/25-36/37-61
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
<i>p</i> -Methoxysalicylaldehyd	Xi	36/37/38	24/25
2-Methyl-1,4-naphthochinon	T, N	24/25-34-51/53	26-36/37/39-45-61
<i>p</i> -Methylphenol	T	24/25-34	(1/2)-36/37/39-45
Molybdän(VI)acetylacetonat	Xi	36/37/38	24/25
Natriumborhydrid	F, T	15-24/25-36	22-26-36/37/39-43-45
<i>tri</i> -Natriumcitrat			25
Natriumhydrid	F	15	(2)-7/8-24/25-43
Natriumhydroxid	C	35	26-36/37/39-45
Natriumperchlorat	O, Xn	9-22	13-22-27
Natriumsulfit		31	
Natriumthiosulfat-Pentahydrat	Xi	36/37/38	
Nickel(II)chlorid-Hexahydrat	T, N	25-36/38-43-45-50/53	36/37-45-53-60-61
<i>p</i> -Nitrosalicylaldehyd	Xn	22-36/37/38	26-37/39
Palladium(II)-acetat	Xi	41	22-26-39

6. Sicherheitshinweise

<i>n</i> -Pentan	F+, Xn, N	12-51/53-65-66-67	9-16-29-33-61-62
Phosphorpentoxid	C	35	22-26-45
Poly(dimethylsiloxan)	A		
Quecksilber(II)acetat	T+, N	26/27/28-33-50/53	(1/2)-13-28-45-60-61
Salicylaldehyd	Xn	22	25
Salpetersäure	C	8-35	(1/2)-23-26-36-45
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39-45
Sauerstoff	O	8	(2-)17
Schwefelsäure konz.	C	35	26-30-45
Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat	A		
Tetrabutylammoniumdihydrogenphosphat	Xn	22	
Tetrachlorgoldsäure	C	34-43	26-27-36/37/39-45
Tetraethylammoniumtetrafluoroborat	Xi	36/37/38	
Tetrachlorkohlenstoff	T, N	23/24/25-40-48/23-52/53-59	23-36/37-45-59-61
Tetrafluorborsäure	C	34	26-27-45
Tetrahydrofuran	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33
Tetramethylethylendiamin	C, F	11-20/22-34	(1/2)-16-26-36/37/39-45
Thioharnstoff	Xn, N	22-40-51/53-63	36/37-61
Toluol	F, Xn	11-38-48/20-63-65-67	36/37-46-62
Trichlormethan	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Trifluoressigsäure	C	20-35-52/53	9-26-27-28-45-61
2,3,4-Trifluorphenol	Xn	20/21/22-36/37/38	26-36/37/39
3,4,5-Trifluorphenol	Xn	20/21/22-36/37/38	26-36/37/39
Trimethylhydrochinon	Xn, N	20-37/38-41-43-50/53	24-26-37/39-60-61
2,3,6-Trimethylphenol	Xi	36/37/38	24/25

6. Sicherheitshinweise

Tropolon			22-24/25
Urotropin	F, Xn	11-42/43	(2)-16-22-24-37
Vanadylacetat	T		
Wasserstoffperoxid	C	34	3-26-36/37/39-45
Wolfram(V)ethoxid	Xn		
Zink(II)acetat	Xn	22	24/25
Zinn	Xn	40	36/37

7 Literatur

- ¹ Nealey, P. F.; Black, A. J.; Wilbur J. L.; Whitesides, G. M., *Micro- and Nanofabrication Techniques Based on Self-Assembled Monolayers* in: *Molecular Electronics*, J. Jortner, M. Ratner (Eds.), Blackwell Science, Oxford, **1997**, 343.
- ² Qin, D.; Xia, Y.; Rogers, J. A.; Jackman, R. J.; Zhao, X.-M.; Whitesides, G. M.; *Microfabrication, Microstructures and Microsystems* in: *Microsystem Technology in Chemistry and Life Science (Topics in Current Chemistry*, Vol. 194), A. Manz, H. Becker (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, **1998**, 1.
- ³ Oliver, S. R. J.; Clark, T. D.; Bowden, N.; Whitesides, G. M., Three-Dimensional Self-Assembly of Complex, Millimeter-Scale Structures through Capillary Bonding, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8119-8120.
- ⁴ Völklein, F.; Zetterer, T., *Einführung in die Mikrosystemtechnik*, Vchweg-Verlag, **2000**.
- ⁵ Ohira, S. I.; Toda, K., Micro gas analyzers for environmental and medical applications, *Anal. Chim. Acta* **2008**, 619, 143-156.
- ⁶ Kohlheyer, D.; Eijkel, J. C. T.; Schlautmann, S.; van den Berg, A.; Schasfoort, R. B. M., Bubble-Free Operation of a Microfluidic Free-Flow Electrophoresis Chip with Integrated Pt Electrodes, *Anal. Chem.* **2008**, 80(11), 4111-4118.
- ⁷ Gordon, R.; Sinton, D.; Kavanagh, K. L.; Brolo, A. G., A New Generation of Sensors Based on Extraordinary Optical Transmission, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41(8), 1049-1057.
- ⁸ Huebner, A.; Sharma, S.; Srisa-Art, M.; Hollfelder, F.; Edel, J. B.; deMello, A. J., Microdroplets: A sea of applications? *Lab Chip* **2008**, 8, 1244-1254.
- ⁹ Kraft, A., Organic Field-Effect Transistors - The Breakthrough at Last, *Chem. Phys. Chem.* **2001**, 2, 163-165.
- ¹⁰ Quist, A. P.; Pavlovic, E.; Oscarsson, S., Recent advances in microcontact printing, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 381, 591-600.
- ¹¹ Xia, Y.; Whitesides, G. M., Softlithography, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 153-184.
- ¹² Xia, Y.; Whitesides, G. M., Softlithographie, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 568-594.
- ¹³ Lehn, J.-M., Perspektiven der Supramolekularen Chemie - von der molekularen Erkennung zur molekularen Informationsverarbeitung und Selbstorganisation, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347-1362.
- ¹⁴ Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T., Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures, *Science*, **1991**, 254, 1312-1319.

- ¹⁵ Linton, B.; Hamilton, A. D., Formation of Artificial Receptors by Metal-Templated Self-Assembly, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1669-1680.
- ¹⁶ Wilbur, J. L.; Kumar, A.; Kim, E.; Whitesides, G. M., Microfabrication by Microcontact Printing of Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 600-604.
- ¹⁷ Whitesides, G. M.; Gorman, C. B., *Handbook of Surface Imaging and Visualization*, A.T. Hubbard, Ed. CRC Press, Boca Raton, **1995**, 713.
- ¹⁸ Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G., Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 678-688.
- ¹⁹ Chidsey, C. E. D.; Liu, G.-Y.; Rowntree, P.; Scoles, G., Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low energy helium diffraction, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4421-4423.
- ²⁰ Widrig, C. A.; Alves, C. A.; Porter, M. D., Scanning Tunneling Microscopy of Ethanethiolate and n-Octadecanethiolate Monolayers Spontaneously Adsorbed at Gold Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2805-2810.
- ²¹ Strong, L.; Whitesides, G. M., Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies, *Langmuir* **1988**, 4, 546-558.
- ²² Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N., Chemical Functionality in Self Assembled Monolayers: Structural and Electrochemical Properties, *Langmuir* **1990**, 6, 682-691.
- ²³ Alves, C. A.; Smith, E. L.; Porter, M. D., Atomic Scale Imaging of Alkanethiolate Monolayers at Gold Surfaces with Atomic Force Microscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1222-1227.
- ²⁴ Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G., Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7152-7167.
- ²⁵ Truong, K. D.; Rowntree, P. A., Formation of Self-Assembled Butanethiol Monolayers on Au Substrates: Spectroscopic Evidence for Highly Ordered Island Formation in Sub-Monolayer Films, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19917-19926.

- ²⁶ Brittain, S.; Zhao, X.-M.; Whitesides, G. M., Soft lithography and microfabrication, *Physics World*, **1998**, *11*, 31-36.
- ²⁷ Zhao, X.-M. ; Xia, Y. ; Whitesides, G. M., Soft lithographic methods for nano-fabrication, *J. Mater.Chem.* **1997**, *7*(7), 1069-1074.
- ²⁸ Jackman, R.J.; Wilbur, J.L.; Whitesides, G.M., Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing, *Science* **1995**, *269*, 664-666.
- ²⁹ Kumar, A.; Biebuyck, H.A.; Whitesides, G.M., Patterning Self -Assembled Monolayers: Applications in Materials Science, *Langmuir* **1994**, *10*, 1498-1511.
- ³⁰ Xia, Y.; Zhao, X.-M.; Kim, E.; Whitesides, G.M., A Selective Etching Solution for Use with Patterned Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2332-2337.
- ³¹ a) Raiber, K., Herstellung von Mikrosensoren durch Softlithographie unter Verwendung organischer Monoschichten, *Dissertation*, Hamburg, **2005**. b) Thomas, H., Kombinatorische Sensorarrays zur Optimierung von Oxidationskatalysatoren auf Polyoxometallat-Basis, *Diplomarbeit*, Hamburg, **2005**.
- ³² Raiber, K.; Terfort, A.; Benndorf, C.; Krings, N.; Strehblow, H. H., Removal of self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold by plasma cleaning *Surf. Sci.* **2005**, *595*(1-3), 56-63.
- ³³ Howell, S. W.; Inerowicz, H. D.; Regnier, F. E.; Reifenberger, R., Patterned Protein Microarrays for Bacterial Detection, *Langmuir* **2003**, *19*(2), 436-439.
- ³⁴ Weibel, D. B.; Lee, A.; Mayer, M.; Brady, S. F.; Bruzewicz, D.; Yang, J.; DiLuzio, W. R.; Clardy, J.; Whitesides, G. M., Bacterial Printing Press that Regenerates Its Ink: Contact-Printing Bacteria Using Hydrogel Stamps, *Langmuir* **2005**, *21*, 6436-6442.
- ³⁵ Hidber, P. C.; Helbig, W.; Kim, E.; Whitesides, G. M., Microcontact Printing of Palladium Colloids: Micron-Scale Patterning by Electroless Deposition of Copper, *Langmuir* **1996**, *12*, 1375-1380.
- ³⁶ Jansen, J. H., Transistor-Handbuch – Eine umfassende Darstellung der Transistortechnik in Theorie und Praxis für Techniker und Ingenieure, Franzis-Verlag, München, **1980**.
- ³⁷ Bartels, M., Skript “Grundwissen der Elektronik 07 – Feldeffekttransistor“, Universität Kassel.
- ³⁸ Katz, H. E.; Bao, Z., The Physical Chemistry of Organic Field-Effect Transistors, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 671-678.

- ³⁹ Stroppe, H., *Physik für Studenten der Natur- und Ingenieurwissenschaften*, 13. Auflage, Fachbuch Verlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München, **2005**.
- ⁴⁰ Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296-1323.
- ⁴¹ Sirringhaus, H., Device Physics of Solution Processed Organic Field-Effect Transistors, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411-2425.
- ⁴² Ivanova, V.; Baunach, T.; Kolb, D. M., Metal deposition onto a thiol-covered gold surface: A new approach, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4283-4288.
- ⁴³ Manolova, M.; Ivanova, V.; Kolb, D. M.; Boyen, H.-G.; Ziemann, P.; Büttner, M.; Romanyuk, A.; Oelhafen, P., Metal deposition onto thiol-covered gold: Platinum on a 4-mercaptopyridine SAM, *Surf. Sci.* **2005**, *590*, 146-153.
- ⁴⁴ Qu, D.; Uosaki, K., Electrochemical Metal Deposition on Top of an Organic Monolayer, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(35), 17570-17577.
- ⁴⁵ Jiang, W.; Zhitenov, N.; Bao, Z.; Meng, H.; Abusch-Magder, D.; Tennant, D.; Garfunkel, E., Structure and Bonding Issues at the Interface between Gold and Self-Assembled Conjugated Dithiol Monolayers, *Langmuir* **2005**, *21*, 8751-8757.
- ⁴⁶ Zhu, Z.; Daniel, T. A.; Maitani, M.; Carbacos, O. M.; Allara, D. L.; Winogard, N., Controlling Gold Atom Penetration through Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Adjusting Terminal Group Intermolecular Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*(42), 13710-13719.
- ⁴⁷ Menard, E.; Bilhaut, L.; Zaumseil, J.; Rogers, J.A., Improved Surface Chemistries, Thin Film Deposition Techniques, and Stamp Designs for Nanotransfer Printing, *Langmuir* **2004**, *20*, 6871-6878.
- ⁴⁸ Kumar, A.; Whitesides, G. M.; Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002-2004.
- ⁴⁹ Daniel, M.C.; Astruc, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293 – 346.
- ⁵⁰ Leonhardt, U. Invisibility cup, *Nature Photon.* **2007**, *1*, 207–208.
- ⁵¹ Edwards, P. P.; Thomas, J. M., Fein verteiltes Gold - Faradays Beitrag zu den heutigen Nanowissenschaften, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5576–5582.

- ⁵² Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R., Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System, *Chem. Comm.* **1994**, 801-802.
- ⁵³ Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C., Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles, *Chem. Comm.* **1995**, 1655-1656.
- ⁵⁴ Kodas, T. T.; Hampden-Smith, M.J. (Herausgeber), *The Chemistry of Metal CVD* **1994**, VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- ⁵⁵ Bachmann, H.-G., Bachmann, G., Oberflächenvergoldung: Alte und neue Techniken, *ChiuZ* **1989**, 23(2), 46-49.
- ⁵⁶ Hunt, L. B., The Early History of Gold Plating, *Gold Bull.* **1973**, 6(1), 16-27.
- ⁵⁷ Simon, F., Deposition of Gold without External Current Source, *Gold Bull.* **1993**, 26(1), 14-23.
- ⁵⁸ Ali, H. O.; Christie, I. R. A., A Review of Electroless Gold Deposition Processes, *Gold Bull.* **1984**, 17, 118-127.
- ⁵⁹ Pascu, M.; Debarnot, D.; Poncin-Epaillard, F.; Bumbu, G. G.; Cimmino, S.; Vasile, C., Study of electroless copper plating onto PVDF modified by radio frequency plasma treatment, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, 2224–2230.
- ⁶⁰ Yu, W.-X.; Hong, L.; Chen, B.-H.; Ko, T.-M., A study on the interfacial composition of the electroless-copperplated BPDA-PDA polyimide sheet, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 818–824.
- ⁶¹ Xia, Y.; Venkateswaran, N.; Qin, D.; Tien, J.; Whitesides, G. M., Use of Electroless Silver as the Substrate in Microcontact Printing of Alkanethiols and Its Application in Microfabrication, *Langmuir* **1998**, 14, 363-371.
- ⁶² Liu, F.-M.; Green, M., Efficient SERS substrates made by electroless silver deposition into patterned silicon structures, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1526-1532.
- ⁶³ Chang, H.; Pott, C. H.; Alexander, G. B., Electroless silver plating of oxide particles in aqueous solution, *J. Mater. Chem. Sci.* **1993**, 28, 5207-5210.
- ⁶⁴ Jing, F.; Tong, H.; Kong, L.; Wang, C., Electroless gold deposition on silicon (100) wafer based on a seed layer of silver, *Appl. Phys. A* **2005**, 80, 597–600.
- ⁶⁵ Matthias, S.; Schilling, J.; Nielsch, K.; Müller, F.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U., Monodisperse Diameter-Modulated Gold Microwires, *Adv. Mater.* **2002**, 14(22), 1618-1621.
- ⁶⁶ Watanabe, H.; Abe, S., Gold wire bondability of electroless gold plating using disulfiteaurate complex, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 525-529.

- ⁶⁷ Brown, R. C. J.; Brewer, P. J.; Milton, M. J. T., The physical and chemical properties of electroless nickel–phosphorus alloys and low reflectance nickel–phosphorus black surfaces, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2749–2754 .
- ⁶⁸ Shacham-Diamand, Y.; Sverdlov, Y.; Bogush, V.; Ofek-Almog, R., A surface adsorption model for electroless cobalt alloy thin films, *J. Solid State Electrochem.* **2007**, *11*, 929–938.
- ⁶⁹ Brooman, E. W, Compliant Electrodeposited and Electroless Nano-Structured and Nano-Composite Coatings to Replace Chromium Coatings Part 1, *Galvanotechnik* **2005**, *12*, 2843-2853.
- ⁷⁰ Okinaka, Y; Hoshino, M., Some Recent Topics in Gold Plating for Electronics Applications, *Gold Bull.* **1998**, *31(1)*, 3-13.
- ⁷¹ Brintzinger, H., Ascorbinsäure und Isoascorbinsäure als Reduktionsmittel zur Herstellung kolloiddisperser Lösungen von Gold, Palladium, Platin, Silber, Selen, Tellur, Molybdänblau und Wolframblau, *Kolloid-Z.* **1937**, *78(1)*, 22-23.
- ⁷² Kanzler, M., Plating Method, *Patentschrift* EP 1319734A1, **2003**.
- ⁷³ Reed, A. H., Electroless gold plating bath, *Patentschrift* US 5 935 306, **1999**.
- ⁷⁴ Vorobyova, T. N.; Vrublevskaya, A. V., Poznyak, S. K.; Rimskaya, A. A., Electroless gold plating from hypophosphite-dicyanoaurate bath, *Surf. & Coat. Tech.* **2004**, *176*, 327-336.
- ⁷⁵ Morimoto, K.; Tsujimoto, M.; Yaji, T.; Murakami, T., Electroless gold plating bath, *Patentschrift* EP 0618307A1, **1994**.
- ⁷⁶ Osaka, T.; Misato, T.; Sato, J.; Akiya, H.; Homma, T.; Kato, M.; Okinaka, Y.; Yoshioka, O., Evaluation of Substrate (Ni)-Catalyzed Electroless Gold Plating Process, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1059-1064.
- ⁷⁷ Iacovangelo, C. D.; Zarnoch, K. P., Substrate-Catalyzed Electroless Gold Plating, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138(4)*, 983-988.
- ⁷⁸ Sargent, A.; Sadik, O. A.; Matienzo, L. J., Probing the Mechanism of Electroless Gold Plating Using an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, I. Elucidating the nature of Reactive Intermediates in Dimethylamine Borane, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, C257-C265.
- ⁷⁹ Sargent, A.; Sadik, O. A., Probing the Mechanism of Electroless Gold Plating Using an EQCM, II. Effect of Bth Additives on Interfacial Plating Process, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, C413-C420.

- ⁸⁰ Gesemann, R.; Spindler, J.; Richter, F.; Broulik, R.; Janotta, K.; Ruther, R.; Dettke, M. Chemisch-reduktive Gold-Elektrolyt-Kombination und ein Verfahren zur Goldabscheidung unter Verwendung dieser Kombination, *Patentschrift* DD 299382A7, **1983**.
- ⁸¹ Vorobyova, T. N.; Vrublevskaya, O. N.; Vengura, A. V., The process and the products of gold reduction in tetrachloroaurate electroless plating solutions, *Surf. & Coat. Tech.* **2005**, *200*, 2481-2488.
- ⁸² Takahashi, R.; Ishiwatari, T., Preparation of helical gold nanowires on surfactant tubules, *Chem. Comm.* **2004**, 1406–1407.
- ⁸³ Hilmi, A.; Luong, J. H. T., Electrochemical Detectors Prepared by Electroless Deposition for Microfabricated Electrophoresis Chips, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4677-4682.
- ⁸⁴ Yan, J.; Du, Y.; Liu, J.; Cao, W.; Sun, X.; Zhou, W.; Yang, X.; Wang, E., Fabrication of Integrated Microelectrodes for Electrochemical Detection on Electrophoresis Microchip by Electroless Deposition and Micromolding in Capillary Technique, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5406-5412.
- ⁸⁵ Menon, V. P.; Martin, C. R., Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1920-1928.
- ⁸⁶ Hou, Z.; Abbott, N. L.; Stroeve, P., Electroless Gold as a Substrate for Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **1998**, *14*, 3287-3297.
- ⁸⁷ Asefa, T.; Lennox, R. B.; Synthesis of Gold Nanoparticles via Electroless Deposition in SBA-15, *Chem. Mater.* **2005**, *17*(10), 2481-2483.
- ⁸⁸ Dubrovsky, T. B.; Hou, Z.; Stroeve, P.; Abbott, N. L., Self-Assembled Monolayers Formed on Electroless Gold Deposited on Silica Gel: A Potential Stationary Phase for Biological Assays, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 327-332.
- ⁸⁹ Hou, Z.; Dante, S.; Abbott, N.; Stroeve, P., Self-Assembled Monolayers on (111) Textured Electroless Gold, *Langmuir* **1999**, *15*, 3011-3014.
- ⁹⁰ Wadewitz, V.; Richter, F.; Lamm, Wilfried, Gesemann, R., Verfahren zur Vergoldung von Siliziumoberflächen, *Patentschrift* DD 244767A1, **1987**.
- ⁹¹ Guan, F.; Chen, M.; Yang, W.; Wang, J.; Young, S.; Xue, Q., Fabrication of patterned gold microstructure by selective electroless plating, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *240*, 24-27.
- ⁹² Jin, Y.; Kang, X.; Song, Y.; Zhang, B.; Cheng, G.; Dong, S., Controlled Nucleation and Growth of Surface-Confined Gold Nanoparticles on a (3-aminopropyl)trimethoxysilane-Modified Glass Slide: A Strategy for SPR Substrates, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2843-2849.

- ⁹³ Newman, J. D. S.; Blanchard, G. J., Formation of Gold Nanoparticles Using Amine Reducing Agents, *Langmuir* **2006**, 22, 5882-5887.
- ⁹⁴ Hrapovic, S.; Liu, Y.; Enright, G.; Bensebaa, F.; Luong, J. H. T., New Strategy for Preparing Thin Gold Films on Modified Glass Surfaces by Electroless Deposition, *Langmuir* **2003**, 19, 3958-3965.
- ⁹⁵ Schiavone, L. M., Electroless Gold Metallization for Polyvinylidene Fluoride Films, *J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci Tech.* **1978**, 125(4), 522-523.
- ⁹⁶ Asher, R. K., The Potentialities of Electroless Gold Plating of Transistor Headers, *Gold Bull.* **1980**, 1(13), 7-8.
- ⁹⁷ Ryota, I., Electroless gold plating solution, *Patentschrift* US 20040118317A1, **2004**.
- ⁹⁸ Masaki, S.; Masao, N.; Kei, I., Non-cyanide electroless gold plating solution and process for electroless gold plating, *Patentschrift* US 20060062927A1, **2006**.
- ⁹⁹ Watanabe, H.; Abe, S.; Honma, H., Gold wire bondability of electroless gold plating using disulfiteaureate complex, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 525-529.
- ¹⁰⁰ Krulik, G., A.; Mandich, N. V., Electroless gold plating composition, *Patentschrift* US 5232492, **1993**.
- ¹⁰¹ DeBono, R. F.; Loucks, G. D.; Manna, D. D.; Krull, U. J., Self-assembly of short and long-chain n-alkyl thiols onto gold surfaces: A real-time study using surface plasmon resonance techniques, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 677-688.
- ¹⁰² Wachal, A.; Kulczycki, A., Derivatographische Untersuchungen der Sorption von Schwefeladditiven an Metalloberflächen, *Schmierungstechnik* **1988**, 210-213.
- ¹⁰³ Puddephatt, R. J., Reactivity and Mechanism in the Chemical Vapour Deposition of Late Transition Metals, *Polyhedron* **1994**, 13(8), 1233-1243.
- ¹⁰⁴ Tompkins, H. C., *A User's Guide to Ellipsometry*, **1993**, Academic Press, Boston.
- ¹⁰⁵ <http://www.afmuniversity.org>
- ¹⁰⁶ Binnig, G.; Quate, C. F., Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 930-933.
- ¹⁰⁷ Kjoller, K.; Elings, V. B., Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy, *Surf. Sci. Lett.*, **1993**, 290, L688-L692.
- ¹⁰⁸ Hansma, P. K.; Cleveland, J. P.; Radmacher, M.; Walters, D. A.; Hillner, P. E.; Bezanilla, M.; Fritz, M.; Vie, D.; Hansma, H. G., Tapping mode atomic force microscopy in liquids, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, 1738-1740.
- ¹⁰⁹ <http://www.ntmdt.com/spm-principles/view/semicontact-techniques>

- ¹¹⁰ Ackerson, C. J.; Jadzinsky, P. D.; Kornberg, R. D., Thiolate Ligands for Synthesis of Water-Soluble Gold Clusters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6550-6551.
- ¹¹¹ Sweeney, S. F.; Woehrle, G. H.; Hutchinson, J. E., Rapid Purification and Size Separation of Gold Nanoparticles via Diafiltration, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3190-3197.
- ¹¹² a) Müller, J., Optimierung der organisch-anorganischen Grenzschichten in organischen Feldeffekttransistoren mit selbstanordnenden Monoschichten höherer Chalkogenide, *Dissertation*, Hamburg, **2007**. b) Brandt, C., Selektive Abscheidung von Gold via CVD, *Praktikumsbericht*, Hamburg, **2003**.
- ¹¹³ Jäckle, J., Über die Ursache der Thermospannung, **1998**. <http://www.uni-konstanz.de/FuF/Physik/Jaeckle/papers/thermospannung/index.html>, 26.11.2008.
- ¹¹⁴ Pelster, R.; Pieper, R.; Hüttel, I., Thermospannungen – Viel genutzt und fast immer falsch erklärt! *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule*, **2005**, 10-22.
- ¹¹⁵ Moores, A.; Goettmann, F.; Sanchez, C.; Le Floch, P., Phosphinine stabilised gold nanoparticles; synthesis and immobilisation on mesoporous materials, *Chem. Comm.* **2004**, 2842-2843.
- ¹¹⁶ Corbierre, M. K.; Lennox, R. B., Preparation of Thiol-Capped Gold Nanoparticles by Chemical Reduction of Soluble Au(I)-Thiolates, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5691-5696.
- ¹¹⁷ Jana, N. R.; Peng, X., Single-Phase and Gram-Scale Routes toward Nearly Monodisperse Au and Other Noble Metal Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14280-14281.
- ¹¹⁸ Rowe, M. P.; Plass, K. E.; Kim, K.; Kurdak, C.; Zellers, E. T.; Matzger, A. J., Single-Phase Synthesis of Functionalized Gold Nanoparticles, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3513-3517.
- ¹¹⁹ Yee, C. K.; Jordan, R.; Ullman, A.; White, H.; King, A.; Rafailovich, M.; Sokolov, J., Novel One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Gold, Palladium, and Iridium Nanoparticles Using Superhydride, *Langmuir* **1999**, *15*, 3486-3491.
- ¹²⁰ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., The Formation of Colloidal Gold, *J. Phys. Chem.* **1953**, *57*, 670-673.
- ¹²¹ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., A Study of the Nucleation and Growth Processes of the Synthesis of Colloidal Gold, *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, *11*, 55-75.
- ¹²² Frens, G., Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions, *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20-22.
- ¹²³ Schaaff, T. G.; Knight, G.; Shafigullin, M. N.; Borkman, R. F.; Whetten, R. L., Isolation and Selected Properties of a 10.4 kDa Gold:Glutathione Cluster Compound, *Phys. Chem. B* **1998**, *102*(52), 10643-10646.

- ¹²⁴ Johnson, S. R.; Evans, S. D.; Brydson, R., Influence of a Terminal Functionality on the Physical Properties of Surfactant-Stabilized Gold Nanoparticles, *Langmuir* **1998**, *14*, 6639-6647.
- ¹²⁵ Templeton, A. C.; Chen, S.; Gross, S. M.; Murray, R. W., Water-Soluble, Isolable Gold Clusters Protected by Tiopronin and Coenzyme A Monolayers, *Langmuir* **1999**, *15*, 66-76.
- ¹²⁶ Olenic, L.; Mihailescu, G.; Pruneanu, S.; Bratu, I.; Bibris, A.; Lupu, D., Nanoparticles from a Gold Complex with Sulfite Ion as Ligand: Preparation and Characterization, *Particulate Science and Technology* **2005**, *23*, 79-83.
- ¹²⁷ Wang, J.; Zhu, T.; Tang, M.; Cai, S. M.; Liu, Z. F., Fabrication Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)-Active Substrates by Assembling Colloidal Au Nanoparticles with Self-Assembled Nanoparticles, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L1381-L1384.
- ¹²⁸ Zhen, J.; Zhu, Z.; Chen, H.; Liu, Z., Nanopatterned Assembling of Colloidal Gold Nanoparticles on Silicon, *Langmuir* **2000**, *16*, 4409-4412.
- ¹²⁹ Mewe, A. A.; Kooji, E. S.; Poelsema, B., Seeded-Growth Approach to Selective Metallization of Microcontact-Printed Patterns, *Langmuir* **2006**, *22*, 5584-5587.
- ¹³⁰ Fresco, Z. M.; Fréchet, J. M. J., Selective Surface Activation of a Functional Monolayer for the Fabrication of Nanometer Scale Thiol Patterns and Directed Self-Assembly of Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8302-8303.
- ¹³¹ Zin, M. T.; Yip, H.-L.; Wong, N.-Y.; Ma, H.; Jen, A. K.-Y., Arrays of Covalently Bonded Single Gold Nanoparticles on Thiolated Molecular Assemblies, *Langmuir* **2006**, *22*, 6346-6351.
- ¹³² Wakamatsu, S.; Nakada, J.; Fujii, S.; Akiba, U.; Fujihira, M., Self-assembled nanostructure of Au nanoparticles on a self-assembled monolayer, *Ultramicroscopy* **2005**, *105*, 26-31.
- ¹³³ Zhu, T.; Zhang, X.; Wang, J.; Fu, X.; Liu, Z., Assembling colloidal Au nanoparticles with functionalized self-assembled monolayers, *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 595-598.
- ¹³⁴ Azzam, W.; Bashir, A.; Terfort, A.; Strunskus, T.; Woell, Ch., Combined STM and FTIR Characterization of Terphenylalkanethiol Monolayers on Au(111): Effect of Alkyl Chain Length and Deposition Temperature, *Langmuir* **2006**, *22*(8), 3647-3655.
- ¹³⁵ Shaporenko, A.; Brunnbauer, M.; Terfort, A.; Johansson, L. S. O.; Grunze, M.; Zharnikov, M., Odd-Even Effects in Photoemission from Terphenyl-Substituted Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **2005**, *21*(10), 4370-4375.

- ¹³⁶ Shaporenko A.; Brunnbauer, M.; Terfort, A.; Grunze, M.; Zharnikov, M., Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14462-14469.
- ¹³⁷ Himmel, H.-J.; Terfort, A.; Wöll, Chr., Fabrication of a Carboxyl-Terminated Organic Surface with Self-Assembly of Functionalized Terphenylthiols: The Importance of Hydrogen Bond Formation, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12069-12074.
- ¹³⁸ Tai, Y.; Shaporenko, A.; Grunze, M.; Zharnikov, M., Effect of Irradiation Dose in Making an Insulator from a Self-Assembled Monolayer, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19411-19415.
- ¹³⁹ Wagner, A. J.; Wolfe, G. M.; Fairbrother, D. H., Reactivity of vapor-deposited metal atoms with nitrogen-containing polymers and organic surfaces studied by in situ XPS, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *219*, 317-328.
- ¹⁴⁰ Nagy, G.; Walker, A. V., Dynamics of Reactive Metal Adsorption on Organic Thin Films, *J. Phys. Chem.* **2007**, *C 111*, 8543-8556.
- ¹⁴¹ Jaeckel, B.; Sambur, J. B.; Parkinson, B. A., Ubiquitous Pentacene Monolayer on Metals Deposited onto Pentacene Films, *Langmuir* **2007**, *23*, 11366-11368.
- ¹⁴² Walker, A. V.; Tighe, T. B.; Haynie, B. C.; Uppili, S.; Winograd, N.; Allara, D. L., Chemical Pathways in the Interactions of Reactive Metal Atoms with Organic Surfaces: Vapor Deposition of Ca and Ti on a Methoxy-Terminated Alkanethiolate Monolayer on Au, *J. Phys. Chem.* **2005**, *B 109*, 11263-11272.
- ¹⁴³ Baunach, T.; Ivanova, V.; Kolb, D. M.; Boyen, H.-G.; Ziemann, P.; Büttner, M.; Oelhafen, P., A new approach to the electrochemical metallization of organic monolayers: Palladium deposition onto a 4,4'-dithiodipyridine self-assembled monolayer, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2024-2028.
- ¹⁴⁴ Vilan, A.; Cahen, D., Soft contact deposition onto molecularly modified GaAs. Thin metal film flotation: principles and electrical effects, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 795-807.
- ¹⁴⁵ Kim, C.; Shtein, M.; Forrest, S. R., Nanolithography based on patterned metal transfer and its application to organic electronic devices, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80(21)*, 4051-4053.
- ¹⁴⁶ Loo, Y.-L.; Willett, R. L.; Baldwin, K. W.; Rogers, J. A., Interfacial Chemistries for Nanoscale Transfer Printing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7654-7655.
- ¹⁴⁷ Loo, Y.-L.; Willett, R. L.; Baldwin, K. W.; Rogers, J. A., Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: Applications in plastic electronics, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 562-564.

- ¹⁴⁸ Loo, Y.-L.; Hsu, J. W. P.; Willett, R. L.; Baldwin, K. W.; West, K. W.; Rogers, J. A., High-resolution transfer printing on GaAs surfaces using alkane dithiol Monolayers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, 20(6), 2853-2856.
- ¹⁴⁹ Schmid, H.; Wolf, H.; Allenspach, R.; Riel, H.; Karg, S.; Michel, B., Delamarche, E., Preparation of Metallic Films on Elastomeric Stamps and their Application for Contact Processing and Contact Printing, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 145-153.
- ¹⁵⁰ Menard, E.; Bilhaut, L.; Zaumseil, J.; Roger, J. A., Improved Surface Chemistries, Thin Film Deposition Techniques, and Stamp Designs for Nanotransfer Printing, *Langmuir* **2004**, 20, 6871-6878.
- ¹⁵¹ Meitl, M. A.; Zhu, Z.-T.; Kumar, V.; Lee, K. J.; Feng, X.; Hunag, Y. Y.; Adesida, I.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A., Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp, *Nature Mat. Lett.* **2006**, 5, 33-38.
- ¹⁵² Guerin, D.; Merckling, C.; Lenfant, S.; Wallart, X.; Pleutin, S.; Vuillaume, D., Silicon-Molecules-Metal Junctions by Transfer Printing: Chemical Synthesis and Electrical Properties, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111(22), 7947-7956.
- ¹⁵³ Biehl, A.; Fickel, W.; Grübel, G.; Strauch, J.; Hallmich, H.; Rößiger, V., *Patentschrift* DD129958 / 182574, **1978**.
- ¹⁵⁴ Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Au Suppl. Vol B3, 8. Auflage, Gmelin-Institut, Frankfurt a. M., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, **1957**, 259.
- ¹⁵⁵ Rosenheim, A.; Hertzmann, J.; Pritze, M., Complex Gold Sulphites, *Z. anorg. Chem.*, **1908**, 59, 198-202.
- ¹⁵⁶ Dietz, G.; Skomoroski, R. M.; Zobbi, R. G., Method for producing alkali metal gold sulfite, *Patentschrift* US 3 966 880, **1976**.
- ¹⁵⁷ Hydes, P. C.; Middleton, H., The Sulphito Complexes of Gold: Their Chemistry and Applications in Gold Electrodeposition, *Gold Bull.* **1979**, 12(3), 90-95.
- ¹⁵⁸ Wilkinson, P., Understanding Gold Plating, *Gold Bull.* **1986**, 19(3), 75-81.
- ¹⁵⁹ Gosser Jr., D. K., *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, **1994**.
- ¹⁶⁰ Heinze, J., Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823-840.
- ¹⁶¹ Hamann, C.; Vielstich, W.; *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, **1998**.
- ¹⁶² Speiser, B., Elektroanalytische Methoden, Teil I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie, *Chem. i. u. Zeit*, **1981**, 15, 21.

- ¹⁶³ Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, **2002**.
- ¹⁶⁴ Ševčic, A., Oscillographic polarography with periodical triangular voltage, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **1948**, *13*, 349-377.
- ¹⁶⁵ Randles, J.E.B., Cathode-ray polarograph. II. Current-voltage curves, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327-328.
- ¹⁶⁶ Nicholson, R.S.; Shain, I., Theory of Stationary Electrode Polarography, Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706-723.
- ¹⁶⁷ Nicholson, R.S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351-1355.
- ¹⁶⁸ Palechetti, I.; Cagnini, A.; Mascini, M.; Turner, A. P. F., Characterisation of Screen-Printed Electrodes for Detection of Heavy Metals, *Mikrochim. Acta* **1999**, *131*, 65-73.
- ¹⁶⁹ Guo, T.-F. ; Chang, S.-C. ; Pyo, S. ; Yang, Y., Vertically Integrated Electronic Circuits via a Combination of Self-Assembled Polyelectrolytes, Ink-Jet Printing, and Electroless Metal Plating Processes, *Langmuir* **2002**, *18*, 8142-8147.
- ¹⁷⁰ Yang, H.; Kang, S. K.; Choi, C. A.; Kim, H.; Shin, D.-H.; Kim J. S.; Kim, Y. T., An iridium oxide reference electrode for use in microfabricated biosensors and biochips, *Lab Chip* **2004**, *4*, 42-46.
- ¹⁷¹ Gray, A.G.; Dettner, H.W., *Neuzeitliche galvanische Metallabscheidung*, Carl Hanser Verlag München, **1957**.
- ¹⁷² Marc, R., Influence of Colloid Additions on Cathode and Anode Reactions in the Electrolysis of Metal Salt Solution. (Lead and Zinc.), *Z. f. Elektroch.* **1913**, *19(11)*, 431-443.
- ¹⁷³ Betts, A. G., Electrolytic Refining of Lead and Lead Alloys, *Patentschrift* US 713 277, **1902**.
- ¹⁷⁴ Betts, A. G., Electrodeposited Lead, *Patentschrift* US 713 278, **1902**.
- ¹⁷⁵ Machu, W., *Moderne Galvanotechnik*, Verlag Chemie, **1954**.
- ¹⁷⁶ Fischer, H., The role of inhibitors in the electrodeposition of metals, *Z. f. Elektroch.* **1943**, *49(6)*, 342-356.
- ¹⁷⁷ Fischer, H., The role of inhibitors in the electrodeposition of metals, *Z. f. Elektroch.* **1943**, *49(7)*, 376-382.
- ¹⁷⁸ Maier, W. F., Kombinatorische Chemie - Herausforderung und Chance für die Entwicklung neuer Katalysatoren und Materialien, *Angew. Chem*, **1999**, *111*, 1294-1296.

- ¹⁷⁹ Senkan, S.; Krantz, K.; Ozturk, S.; Zengin, V.; Onal, I., Hochdurchsatz-Screening von Heterogenkatalysator-Bibliotheken unter Verwendung eines Mehrkammerreaktorsystems und der Massenspektrometrie, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2965-2971.
- ¹⁸⁰ Orschel, M.; Klein, J.; Schmidt, H.-W.; Maier, W. F., Erkennung der Selektivität von Oxidationsreaktionen auf Katalysatorbibliotheken durch orts aufgelöste Massenspektrometrie, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2961-2965.
- ¹⁸¹ Pfeiffer, P.; Breith, E.; Lübke, E.; Tsumaki T., Tricyclische orthokondensierte Nebenvale n zringe, *Lieb. Ann.* **1933**, *503*, 84-130.
- ¹⁸² Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P., *Organic Chemistry* **2001**, Oxford University Press, 1488-1489.
- ¹⁸³ Cozzi, P. G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical Aspects, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
- ¹⁸⁴ Tsumaki, T., Nebenvale n zringverbindungen. IV. Über einige innerkomplexe Kobaltsalze der Oxyal d imine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, *13*, 252-260.
- ¹⁸⁵ Venkataramanan, N. S.; Kuppuraj, G.; Rajagopal, S., Metal–salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds—synthetic and mechanistic aspects, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1249-1268.
- ¹⁸⁶ Baleizao, C.; Hermenegildo, G., Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- ¹⁸⁷ Canali, L.; Sherrington, D. C., Utilisation of homogeneous and supported chiral metal(salen) complexes in asymmetric catalysis, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85-93.
- ¹⁸⁸ Sammis, G. M.; Jacobsen, E. N., Highly Enantioselective, Catalytic Conjugate Addition of Cyanide to α,β -Unsaturated Imides, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4442-4443.
- ¹⁸⁹ Sigman, M. S.; Jacobsen, E. N., Enantioselective Addition of Hydrogen Cyanide to Imines Catalyzed by a Chiral (Salen)Al(III) Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5315-5316.
- ¹⁹⁰ Tokunaga, M.; Larrow, J. F.; Kakiuchi, F.; Jacobsen, E. N., Asymmetric Catalysis with Water: Efficient Kinetic Resolution of Terminal Epoxides by Means of Catalytic Hydrolysis, *Science* **1997**, *277*, 936-938.
- ¹⁹¹ Fukuda, T.; Katsuki, T., Co(III)-Salen Catalyzed Asymmetric Cyclopropanation, *Synlett*, **1995**, 825-826.

- ¹⁹² Brandes, B. D.; Jacobsen, E. N., Synthesis of enantiopure 3-chlorostyrene oxide via an asymmetric epoxidation-hydrolytic kinetic resolution sequence, *Tetrahed.: Asymm.* **1997**, *8*, 3927-3933.
- ¹⁹³ Nishinaga, A.; Yamato, H.; Abe, T.; Maruyama, K.; Matsuura, T., Asymmetric induction in oxygenation of styrene catalyzed by cobalt schiff base complex, *Tet. Lett.* **1988**, *29*, 6309-6312.
- ¹⁹⁴ Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N., Highly Enantioselective Ring Opening of Epoxides Catalyzed by (salen)Cr(III) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898.
- ¹⁹⁵ Wu, M. H.; Jacobsen, E. N., An Efficient Formal Synthesis of Balanol via the Asymmetric Epoxide Ring Opening Reaction, *Tet. Lett.* **1997**, *38*, 1693-1696.
- ¹⁹⁶ Schaus, S. E.; Branalt, J.; Jacobsen, E. N., Asymmetric Hetero-Diels-Alder Reactions Catalyzed by Chiral (Salen)Chromium(III) Complexes, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 403-405.
- ¹⁹⁷ Li, Z.; Conser, K. R.; Jacobsen, E. N., Asymmetric Alkene Aziridination with Readily Available Chiral Diimine-Based Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326-5327.
- ¹⁹⁸ Sivasubramanian, V. K.; Ganesan, M.; Rajagopal, S.; Ramaraj R., Iron(III)-Salen Complexes as Enzyme Models: Mechanistic Study of Oxo(salen)iron Complexes Oxygenation of Organic Sulfides, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1506-1514.
- ¹⁹⁹ Breysse, E.; Pinel, C.; Lemaire, M., Refined enantioselective methylation catalysts: improved routes to bifunctional C5 synthons, *Tetrahed.: Asymm.* **1998**, *9*, 901-905.
- ²⁰⁰ Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L., Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexane, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064.
- ²⁰¹ E. N. Jacobsen, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Eds. E. W. Abel, F. G. A. Stone, E. Willinson, Pergamon, New York, **1995**, *12*, 1097.
- ²⁰² Katsuki, T., Mn-salen catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric epoxidation, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1996**, *113*, 87-107.
- ²⁰³ Hashihayata, T.; Ito, Y.; Katsuki, T., The First Asymmetric Epoxidation Using a Combination of Achiral (Salen)manganese(III) Complex and Chiral Amine, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9541-9552.
- ²⁰⁴ Zhao, S. H.; Ortiz, P. R.; Keys, B. A.; Davenport, K. G., Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by Novel Manganese-Picolinamide-Salicylidene Complexes, *Tet. Lett.* **1996**, *37*, 2725-2728.

- ²⁰⁵ Fernández, I.; Pedro, J. R.; Salud, R., Aerobic Catalytic Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Using a New (Salen)manganese (III) Complex Bearing a Sesquiterpene Salicylaldehyde Derivative, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12031-12038.
- ²⁰⁶ Palucki, M.; Hanson P.; Jacobsen, E. N., Asymmetric Oxidation of Sulfides with H₂O₂ Catalyzed by (salen)Mn(III) Complexes, *Tet. Lett.* **1992**, 33, 7111-7114.
- ²⁰⁷ Kokubo, C.; Katsuki, T., Highly Enantioselective Catalytic Oxidation of Alkyl Aryl Sulfides Using Mn-Salen Catalyst, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13895-13900.
- ²⁰⁸ Tamura, Y.; Uchida, T.; Katsuki, T., Highly enantioselective (OC)Ru(salen)-catalyzed sulfimidation using *N*-alkoxycarbonyl azide as nitrene precursor, *Tet. Lett.* **2003**, 44, 3301-3303.
- ²⁰⁹ Miller, J. A.; Jin, W. C.; Nguyen, S. T., An Efficient and Highly Enantio- and Diastereoselective Cyclopropanation of Olefins Catalyzed by Schiff-Base Ruthenium(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2953-2956.
- ²¹⁰ Saito, B.; Katsuki, T., Ti(salen)-catalyzed enantioselective sulfoxidation using hydrogen peroxide as a terminal oxidant, *Tet. Lett.* **2001**, 42, 3873-3876.
- ²¹¹ Sasaki, C.; Nakajima, K.; Kojima, M.; Fujita, J., Preparation and Characterization of Optically Active Quadridentate Schiff Base-Titanium(IV) Complexes and the Catalytic Properties of These Complexes on Asymmetric Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide with Organic Hydroperoxides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 1318-1324.
- ²¹² Belokon, Y. N.; North, M.; Parsons, T., Vanadium-Catalyzed Asymmetric Cyanohydrin Synthesis, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1617-1619.
- ²¹³ Nakajima, K.; Kojima, K.; Kojima, M.; Fujita, J., Preparation and Characterization of Optically Active Oxovanadium(IV) Complexes and the Catalytic Properties of These Complexes on Asymmetric Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Organic Hydroperoxides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2620-2630.
- ²¹⁴ DiMauro, E. F.; Kozlowski, M. C., Salen-Derived Catalysts Containing Secondary Basic Groups in the Addition of Diethylzinc to Aldehydes, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3053-3056.
- ²¹⁵ Cozzi, P. G., Enantioselective Alkynylation of Ketones Catalyzed by Zn(Salen) Complexes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2895-2898.
- ²¹⁶ Watanabe, A.; Uchida, T.; Ito, K.; Katsuki, T., Highly enantioselective Baeyer–Villiger oxidation using Zr(salen) complex as catalyst, *Tet. Lett.* **2002**, 43, 4481-4485.
- ²¹⁷ Avdeef, A.; Schaefer, W. P., Reversible Oxygen Carriers. The Synthesis and Low Temperature (- 171°) Structure of an Unstable Monomeric Dioxygen Adduct of N,N’-

- (1,1,2,2-Tetramethyl)-ethylenebis(3-fluorosalicylideniminato)-(1-methylimidazole)cobalt(II), Co(3-F-Saltmen)(1-Me-Imid)(O₂)₂ (CH₃)₂CO, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5153-5159.
- ²¹⁸ De Jonge, C. R. H. I.; Hageman, H. J.; Hoentjen, G.; Mijs, W. J., Oxidation with Bis(salicylidene) ethylenediiminocobalt(II) (Salcomine) : 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinone, *Org. Synth.*, **1988**, 6, 412.
- ²¹⁹ Nishinaga, A.; Ohara, H.; Tomita, H.; Matsuura, T., Mechanism of Co(Salen)-Catalyzed Oxygenolysis of Indole Ring as a Model for the Tryptophan-2,3-Dioxygenase Reaction, *Tet. Lett.* **1983**, 24(2), 213-216.
- ²²⁰ Förster, S.; Rieker, A.; Maruyama, K.; Murata, K.; Nishinaga, A., Cobalt Schiff Base Complex-Catalyzed Oxidation of Anilines with *tert*-Butyl Hydroperoxide, *J. Org. Chem.* **1996**, 61(10), 3320-3326.
- ²²¹ Wei, M.; Musie, G. T.; Busch, D. H.; Subramaniam, B., Autoxidation of 2,6-Di-*tert*-butylphenol with cobalt Schiff base catalysts by oxygen in CO₂-expanded liquids, *Green Chem.* **2004**, 6, 387-393.
- ²²² Horiuchi, T.; Niwa, O.; Morita, M.; Tabei, H., Stripping Voltammetry of Reversible Redox Species by Self-Induced Redox Cycling, *Anal. Chem.*, 1992, 64, 3206-3208.
- ²²³ Abbott, N. L.; Rolison, D. R.; Whitesides, G. M., Combining Micromachining and Molecular Self-Assembly To Fabricate Microelectrodes, *Langmuir*, **1994**, 10, 2672-2682.
- ²²⁴ Niwa, O.; Morita, M.; Tabei, H., Electrochemical Behavior of Reversible Redox Species at Interdigitated Array Electrodes with Different Geometries: Consideration of Redox Cycling and Collection Efficiency, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 447-452.
- ²²⁵ Zhao, X.-M.; Wilbur, J. L.; Whitesides, G. M., Using Two-Stage Chemical Amplification To Determine the Density of Defects in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold, *Langmuir*, **1996**, 12, 3257- 3264.
- ²²⁶ Ostrow, B. D.; Nobel, F. I. ; Yoen, L., Electrodeposition of tin, lead and tin-lead alloys, *Patentschrift* US 4 000 047, **1976**.
- ²²⁷ Chatelut, M.; Chah-Bouzziri, S.; Vittori, O.; Benayada, A., Electrochemical behaviour of lead electrode in phosphoric acid, *J. Solid State Electrochem.*, **2000**, 4, 435-443.
- ²²⁸ Geneste, H.; Schäfer, B., 2-Substituted 4-(Trifluormethyl)phenols by Directed *ortho*-Lithiation, *Synthesis* **2001**, 15, 2259-2262.
- ²²⁹ Amato, J. S.; Karady, S.; Slettinger, M.; Weinstock, L. M, A New Preparation of Chloromethyl Methyl Ether Free of Bis[chloromethyl] Ether, *Synthesis*, **1979**, 970-971.

- ²³⁰ Duff, J. C.; Bills, E. J., Reactions between Hexamethylenetetramine and Phenolic Compounds. Part II. Formation of Phenolic Aldehydes. Distinctive Behaviour of p-Nitrophenol, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1305-1308.
- ²³¹ Weidner-Wells, M. A.; Frago-Spano, S. A., An Improved method for the Preparation of 3,5-Difluorosalicylaldehyde and 3,5-Difluorosalicylic Acid, *Synth. Commun.* **1996**, 26(14), 2775-2781.
- ²³² Hirel, C.; Vostrikova, K. E.; Pécaut, J.; Ovcharenko, V. I.; Rey P., Nitronyl and Imino Nitroxides: Improvement of Ullman's Procedure and Report on a New Efficient Synthetic Route, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(9), 2007-2014.
- ²³³ Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Waerenborgh, J. C., Synthesis, Chirality, and Magnetic Properties of Bimetallic Cyanide-Bridged Two-Dimensional Ferromagnets, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2670-2681.
- ²³⁴ Saito, R.; Kidani, Y., Preparative Separation of cis- and trans-1,2-Diaminocyclohexane Mixture by means of the Selective Nickel(II) Complex Formation, *Chem. Lett.* **1976**, 123-126.
- ²³⁵ Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M., Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 6544-6554.
- ²³⁶ Fullerton, T. J.; Ahern, S. P., Catalytic Oxidation of 2,6-Di-*t*-butylphenol by Salcomine-type Complexes in the Presence of Water, *Tet. Lett.* **1976**, 2, 139-142.
- ²³⁷ Ganeshpure, P. A.; Sudalai, A.; Satish, S., Oxidation of Phenols with Molecular Oxygen Catalysed by [N,N'-Bis(2'-pyridinecarboxamido)-1,2-benzenecobalt(II)chelat, *Tet. Lett.* **1989**, 30(43), 5929-5932.
- ²³⁸ Sawaguchi, M.; Fukuhara, T.; Yoneda, N., Anodic oxidative fluorination of 2,6-di-*tert*-butylphenols, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 507, 66-70.
- ²³⁹ Ning, Z.; Zuwei, X.; Guoying, C.; Xiufeng, Z.; Xiaodan, H., Oxidation of Trimethylphenol catalyzed by aqueous soluble Oxygen Carriers, *Oxid. Commun.* **1999**, 22, 527-531.
- ²⁴⁰ Woehrle, G. H.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E., Molecular-Level Control of Feature Separation in One-Dimensional Nanostructure Assemblies Formed by Biomolecular Nanolithography, *Langmuir* **2004**, 20, 5982-5988.
- ²⁴¹ Auwers, K.; Winternitz, F., Ueber cyclische Ketone aus Chloroform und Phenolen, *Chem. Ber.* **1902**, 35, 465-471.
- ²⁴² Forbes, E. J.; Warrell, D. C.; Fry, W. J., Tropones. I. Action of alkali on 2-halotropones, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1693-1696.

- ²⁴³ Johannes, C. W.; Visser, S. M.; Weatherhead, G. S.; Amir, H. A., Trapping of the C5 Methylene Intermediate in Thymidylate Synthase, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *31*, 449-450.
- ²⁴⁴ Ferguson, L. N.; Reid, J. C.; Calvin, M., Some New Fluorinated Phenolic Aldehydes and Acids, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2502-2504.
- ²⁴⁵ Dandegaonker, S. H.; Revankar, G. R., Brom-hydroxychalkone, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 450-460.
- ²⁴⁶ Cho, Y. J.; Rho, K. Y.; Keum, S. R.; Kim, S. H.; Yoon, C. M., Synthesis of conjugated spiropyran dyes via palladium-catalyzed coupling reaction. *Synthetic Communications* **1999**, *29(12)*, 2061-2068.
- ²⁴⁷ Pavia, M. R.; Cohen, M. P.; Dilley, G. J.; Dubuc, G. R.; Durgin, T. L.; Forman, F. W.; Hediger, M. E.; Milot, G.; Powers, T. S.; Sucholeiki, I.; Zhou, S.; G. Hangauer, D. G., The Design and Synthesis of Substituted Biphenyl Libraries, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 659-666.
- ²⁴⁸ Visser, H. L., Ueber die Halogensubstitutionsprodukte des Salicims und seiner Derivate, *Arch. Pharm.* **1897**, *235*, 544-560.
- ²⁴⁹ Bieniek, M.; Michrowska, A.; Gułajski, L.; Grela, K., A Practical Larger Scale Preparation of Second-Generation Hoveyda-Type Catalysts, *Organometallics* **2007**, *26(4)*, 1096-1099.
- ²⁵⁰ Zaja, M.; Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Rivard, M.; Buschmann, N.; Jiricek, J.; Blechert, S., Ruthenium olefin metathesis catalysts with modified styrene ethers: influence of steric and electronic effects, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6545-6558.
- ²⁵¹ Achard, T.; Belokon, Y. N.; Fuentes, J. A.; North, M.; Parsons, T., Influence of aromatic substituents on metal(II)salen catalyzed, asymmetric synthesis of α -methyl α -amino acids, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5919-5930.
- ²⁵² Daly, A. M.; Gilheany D. G., The synthesis and use in asymmetric epoxidation of metal salen complexes derived from enantiopure trans-cyclopentane- and cyclobutane-1,2-diamine, *Tetrahedron: Asymm.* **2003**, *14*, 127-137.
- ²⁵³ Kauch, M.; Hoppe, D., Efficient Two-Step Synthesis of Salicylaldehydes via Directed *ortho*-Lithiation of in situ N-Silylated *O*-Aryl *N*-Isopropylcarbamates, *Synthesis* **2006**, *10*, 1575-1577.
- ²⁵⁴ Weidner-Wells, M. A.; Frago-Spano, S. A., An Improved method for the Preparation of 3,5-Difluorosalicylaldehyde and 3,5-Difluorosalicyclic Acid, *Synth. Commun.* **1996**, *26(14)*, 2775-2781.

- ²⁵⁵ Saito, R.; Kidani, Y., Preparative Separation of cis- and trans-1,2-Diaminocyclohexane Mixture by means of the Selective Nickel(II) Complex Formation, *Chem. Lett.* **1976**, 123-126.
- ²⁵⁶ Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Nuez, A.; Romero, F. M.; Waerenborgh, J. C., Synthesis, Chirality, and Magnetic Properties of Bimetallic Cyanide-Bridged Two-Dimensional Ferromagnets, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2670-2681.
- ²⁵⁷ Khandar, A. A.; Shaabani, B.; Belaj, F.; Bakhtiari, A., Synthesis, characterization and spectroscopic and electrochemical studies of new axially coordinated cobalt(III) salen (salen = N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ethylenediamine)complexes. The crystal structure of [Co^{III}(salen)(aniline)₂]ClO₄, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1893–1900.
- ²⁵⁸ Ferguson, L. N.; Branch, G. E. K., Absorption Spectra of Some Linear Conjugated Systems, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*(9), 1467-1475.
- ²⁵⁹ Marvel, C. S.; Tarköy, N., Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. I, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*(22), 6000-6002.
- ²⁶⁰ Kerr, J. M.; Suckling, C. J.; Bamfield, P., Selective functionalisation. Part 11. Selective hydrogenation by a novel palladium salicylidene-ethylenediamine complex and the properties of derivatives of some square planar homogeneous hydrogenation catalysts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1990**, 887–895.
- ²⁶¹ Feichtinger, D.; Plattner, D. A., Probing the Reactivity of Oxomanganese-Salen Complexes: An Electrospray Tandem Mass Spectrometric Study of Highly Reactive Intermediates, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*(3), 591-599.
- ²⁶² Frost, A. E.; Freedman, H. H., Addition of Hydrogen Cyanide to Aromatic Schiff Bases, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*(12), 1905-1907.
- ²⁶³ Aranha, P. E.; dos Santos, M. P.; Romera, S.; Dockal, E. R., Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes. *Polyhedron* **2007**, *26*(7), 1373-1382.
- ²⁶⁴ Lanznaster, M.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Assumpcao, A. M. C.; Vencato, I.; Machado, S. P.; Drechsel, S. M., Electronic Effects of Electron-Donating and -Withdrawing Groups in Model Complexes for Iron-Tyrosine-Containing Metalloenzymes. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(3), 1005-1011.
- ²⁶⁵ Marvel, C. S.; Tarköy, N., Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. II, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*(4), 832-835.

- ²⁶⁶ Kerr, J. M.; Suckling, C. J., Selective Functionalisation. Part 11. Selective Hydrogenation by a Novel Palladium Salicylidene-ethylenediamine Complex and the Properties of Derivatives of some Square Planar Homogeneous Hydrogenation Catalysts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 887-895.
- ²⁶⁷ Fallis, I. A.; Murphy, D. M.; Willock, D. J.; Tucker, R. J.; Farley, R. D.; Jenkins, R.; Strevens, R. R., Direct Observation of Enantiomer Discrimination of Epoxides by Chiral Salen Complexes Using ENDOR, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(48), 15660-15661
- ²⁶⁸ Chen, F. X.; Liu, X.; Qin, B.; Zhou, H.; Feng, X.; Zhang, G., Highly Efficient Double-Activation Catalysts for the Synthesis of Ketone Cyanohydrins, *Synthesis* **2004**, *14*, 2266–2272.
- ²⁶⁹ Averill, D. F.; Broman, R. F., Substituted salen and baen tetradentate Schiff-base ligands. Synthesis, characterization, and electrochemistry of cobalt(III) complexes, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*(12), 3389-3394.
- ²⁷⁰ Bauer, B. N,N-(1,1,2,2-tetramethylethylene)bis (5-nitrosalicylideneiminato)cobalt(II) and its use as a carrier for oxygen. *Patentschrift* DE 4238076, **1993**.
- ²⁷¹ Morris, G. A.; Zhou, H.; Stern, C. L.; Nguyen, S. T., A General High-Yield Route to Bis(salicylalimine) Zinc(II) Complexes: Application to the Synthesis of Pyridine-Modified Salen-Type Zinc(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(13), 3222-3227.
- ²⁷² Shi, L.; Ge, H.-M.; Tan, S.-H.; Li, H.-Q.; Song, Y.-C.; Zhu, H.-L.; Tan, R.-X., Synthesis and antimicrobial activities of Schiff bases derived from 5-chloro-salicylaldehyde, *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 558-564.
- ²⁷³ Maneiro, M.; Bermejo, M. R.; Fondo, M.; Gonzalez, A. M.; Sanmartin, J.; Garcia-Monteagudo, J. C.; Pritchard, R. G.; Tyryshkin, A. M., Structural and photolytic studies on new mononuclear and binuclear manganese complexes containing Schiff base ligands. The crystal structure of [Mn(μ -3,5-Brsalpn)(μ -O)] \cdot 2DMF, *Polyhedron* **2001**, *20*, 711–719.
- ²⁷⁴ Nazir, H.; Arici, C.; Emregül, K. C.; Atakol, O., A crystallographic and spectroscopic study on the imine-amine tautomerism of 2-hydroxyaldimine compounds. *Zeitsch. Krist.* **2006**, *221*(10), 699-704.
- ²⁷⁵ Choudhary, N. F.; Connelly, N.G.; Hitchcock, P. B.; Leigh, G. J., New compounds of tetradentate Schiff bases with vanadium(IV) and vanadium(V), *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *24*, 4437-4446.

- ²⁷⁶ Byun, J.-C.; Han, C.-H.; Park, Y.-C.; Lee, N.-H.; Baik, J.-S., Synthesis and characterization of Mn(III) chloro complexes with salen-type ligands, *J. Kor. Chem. Soc.* **2002**, *46*(3), 194-204.
- ²⁷⁷ Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T., Stereoselective Ring-Opening Polymerization of a Racemic Lactide by Using Achiral Salen- and Homosalen-Aluminum Complexes, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433 – 4451.
- ²⁷⁸ Simion, A.; Simion, C.; Kanda, T.; Nagashima, S.; Mitoma, Y.; Yamada, T.; Mimura, K.; Tashiro, M., Synthesis of imines, diimines and macrocyclic diimines as possible ligands, in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **2001**, 2071 - 2078
- ²⁷⁹ Raghu, A. V.; Gadaginamath, G. S.; Jawalkar, S. S.; Halligudi, S. B.; Aminabhavi, T. M., Synthesis, Characterization, and Molecular Modeling Studies of Novel Polyurethanes Based on 2,20-[Ethane-1,2-diylbis(nitrilomethylylidene)]diphenol and 2,20-[Hexane-1,6-diylbis(nitrilomethylylidene)] diphenol Hard Segments, *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.* **2006**, *44*, 6032–6046.
- ²⁸⁰ Reich, B. J. E.; Justice, A. K.; Beckstead, B. T.; Reibenspies, J. H.; Miller, S. A., Cyanide-Catalyzed Cyclizations via Aldimine Coupling, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*(4), 1357-1359.
- ²⁸¹ Ambroziak, K.; Rozwadowski, Z.; Dziembowski, T.; Bieg, B., Synthesis and spectroscopic study of Schiff bases derived from trans-1,2-diaminocyclohexane: Deuterium isotope effect on ¹³C chemical shift, *J. Mol. Struct.* **2002**, *615*, 1-3, 109-120.
- ²⁸² Yang, M.-H.; Zheng, Y.-F.; Yan, G.-B., (R,R)-4,40-Dimethyl-2,20-[cyclohexane-1,2-diylbis(nitrilomethylidyne)]diphenol, *Acta Cryst. Sect. E: Structure Reports* **2007**, *E63*(2), o982-o983.
- ²⁸³ Achard, T.; Belokon, Y.; Fuentes, J. A.; North, M.; Parsons, T., Influence of aromatic substituents on metal(II)salen catalysed, asymmetric synthesis of α -methyl α -amino acids, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 5919-5930.
- ²⁸⁴ Duxbury, J. P.; Warne, J. N. D.; Mushtaq, R.; Ward, C.; Thornton-Pett, M.; Jiang, M.; Greatrex, R.; Kee, T. P, Phospho-Aldol Catalysis via Chiral Schiff Base Complexes of Aluminum, *Organometallics* **2000**, *19*(22), 4445-4457.
- ²⁸⁵ Malpass, J. R.; Belacemi, D.; Russell, D. R., Studies of stereoselectivity in cycloaddition of cyclic dienes to 2-azabicyclo[2.2.2]octene derivatives; through-space effects on ¹⁵N NMR shifts of bicyclic amines and lactams, *Tetrahedron* **2002**, *1*, 197-204.

- ²⁸⁶ Smith, H. E.; Neergaard, J. R.; Burrows, E. P.; Chen, F.-M., Optically Active Amines. XVI.' The Exciton Chirality Method Applied to the Salicylideneimino Chromophore. The Salicylideneimino Chirality Rule, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2908-2916.
- ²⁸⁷ Chow, C. P.; Shea, K. J., Dual Function Catalysts. Dehydrogenation and Asymmetric Intramolecular Diels-Alder Cycloaddition of N-Hydroxy Formate Esters and Hydroxamic Acids: Evidence for a Ruthenium-Acylnitroso Intermediate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *11*, 3678-3679.
- ²⁸⁸ Daly, A.; Renehan, M.; Gilheany, D., High Enantioselectivities in an (*E*)-Alkene Epoxidation by Catalytically Active Chromium Salen Complexes. Insight into the Catalytic Cycle, *Org. Lett.* **2001**, *3*(5), 663-666.
- ²⁸⁹ Pratt, R. C.; Stack, T. D. P, Intramolecular Charge Transfer and Biomimetic Reaction Kinetics in Galactose Oxidase Model Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(29), 8716-8717.
- ²⁹⁰ Chen, F. X.; Qin, B.; Feng, X.; Zhang, G.; Jiang, Y., Enantioselective cyanosilylation of ketones catalyzed by double-activation catalysts with N-oxides, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10449–10460.
- ²⁹¹ Felicio, R. C.; Cavaleiro, E. T. G.; Dockal, E. R. Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [*N,N'*-*cis*-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II) and [*N,N'*-(9)-*trans*-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II), *Polyhedron* **2001**, *20*, 261–268.
- ²⁹² Fiammengo, R.; Bruinink, C. M.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N., Noncovalent Secondary Interactions in Co(II)Salen Complexes: O₂ Binding and Catalytic Activity in Cyclohexene Oxygenation, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*(24), 8552-8557.
- ²⁹³ Hirel, C.; Vostrikova, K. E.; Pécaut, J.; Ovcharenko, V. I.; Rey P., Nitronyl and Imino Nitroxides: Improvement of Ullman's Procedure and Report on a New Efficient Synthetic Route, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*(9), 2007-2014.